

Letícia Martendal

EXCITAÇÃO VIBRACIONAL NA MOLÉCULA DE N_2 POR IMPACTO DE ELÉTRONS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Física para a obtenção do
Grau de Mestre.

Universidade Federal de Santa Catarina

Orientador: Prof. Dr. Kahio Tiberio Ma-
zon

Florianópolis

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Martendal, Letícia

Excitação vibracional na molécula de N₂ por
impacto de elétrons / Letícia Martendal ;
orientador, Kahio Tiberio Mazon - SC, 2017.
104 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física,
Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Física. 2. Física atômica e molecular. 3.
Excitação vibracional. 4. Espalhamento elétron
molécula. 5. Seção de choque. I. Mazon, Kahio
Tiberio. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

Letícia Martendal

**EXCITAÇÃO VIBRACIONAL NA MOLÉCULA DE N_2 POR
IMPACTO DE ELÉTRONS**

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

Florianópolis, 22 de março 2017.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Kahio Tiberio Mazon
Universidade Federal de Santa Catarina
Orientador

Prof. Dr. Wagner Tenfen
Universidade Federal Fronteira Sul

Prof. Dr. Sérgio Eduardo Michelin
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Emmanuel Gräve de Oliveira
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Felipe Arretche
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Kahio, pelos ensinamentos e pela dedicação constante a este trabalho.

Aos meus pais e irmãos, que me incentivaram e me deram suporte durante os anos de estudo.

Ao Marcos, meu namorado, pelo apoio incondicional nos momentos fáceis e difíceis dessa formação.

À CAPES e ao CNPq, pelo suporte financeiro durante a graduação e o mestrado.

Ao corpo docente da pós-graduação em Física, por compartilharem, com maestria e paciência, seus saberes tão valiosos.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte dessa trajetória.

O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano. Mas o que seria o oceano se não infinitas gotas?

(Isaac Newton)

RESUMO

Neste trabalho, apresenta-se um estudo a respeito de colisões elétron- N_2 utilizando a aproximação de acoplamento vibracional forte no referencial do corpo. O método de frações continuadas multicanal é utilizado para resolver as equações de espalhamento, e o potencial de interação elétron-molécula é tratado na aproximação estático-troca-polarização-correlação, sendo a interação de troca tratada de maneira exata. São apresentadas seções de choque vibracionalmente elásticas e de excitação vibracional para energias de incidência do elétron abaixo de 20 eV. Os resultados são comparados com dados experimentais e teóricos existentes na literatura.

Palavras-chave: Excitação vibracional. Espalhamento elétron-molécula. Seção de choque.

ABSTRACT

In this work, it is presented a study of electron- N_2 collisions using the strong vibrational coupling approximation in the body frame. The multi-channel method of continued fractions (MCF) is employed to solve the scattering equations, and the electron-molecule interaction potential is treated in the static-exchange-polarization-correlation approximation, where the exchange interaction is treated exactly. Vibrationally elastic and vibrational excitation cross sections are presented for electron incidence energies below 20 eV. The results are compared with experimental and theoretical data in the literature.

Keywords: Vibrational excitation. Electron-molecule scattering. Cross section.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Seção de choque total para N_2 na região de ressonância, medida por Kennerly 1980 e Sun et al. 1995.....	21
Figura 2	Representação esquemática de um processo de colisão.....	28
Figura 3	Ilustração das quantidades usadas na definição de <i>seção de choque</i>	29
Figura 4	Ilustração dos vetores \vec{r}_A , \vec{r}_B e \vec{R} do texto.....	33
Figura 5	Ilustração das coordenadas usadas no texto.....	35
Figura 6	Funções de onda vibracionais de N_2 para números quânticos vibracionais $v = 0$, $v = 1$, $v = 2$ e $v = 3$	57
Figura 7	Potenciais estáticos radiais na expansão multipolar ($l = 0$) para distâncias internucleares R de 0,90 a 1,90 Å.....	58
Figura 8	Potenciais estáticos radiais na expansão multipolar ($l = 2$) para distâncias internucleares R de 0,90 a 1,90 Å.....	59
Figura 9	Potenciais estáticos radiais na expansão multipolar ($l = 4$) para distâncias internucleares R de 0,90 a 1,90 Å.....	60
Figura 10	Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 2 eV calculadas com 7 e 8 canais vibracionais acoplados.....	68
Figura 11	Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 2,5 eV calculadas com 7, 8 e 9 canais vibracionais acoplados.....	69
Figura 12	Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 5 eV..	70
Figura 13	Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 1$ a 2,5 eV..	70
Figura 14	Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 1$ a 10 eV..	71
Figura 15	DCS's elásticas para $v = 0 \rightarrow 0$ a 1 eV, calculadas com 0, 5, 10, 15 e 20 funções de onda da partícula na caixa, comparadas com dados experimentais.....	72
Figura 16	Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 1 eV..	73
Figura 17	Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 1,5 eV..	74
Figura 18	Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 3 eV..	75
Figura 19	Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 4 eV..	75
Figura 20	Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 7 eV..	76
Figura 21	Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 10 eV..	77
Figura 22	Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 15 eV..	78
Figura 23	Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 20 eV..	78

Figura 24	Seções de choque diferencias (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 30 eV .	79
Figura 25	Seções de choque diferencias (DCS) para $v = 0 \rightarrow 1$ a $0,8\text{ eV}$.	80
Figura 26	Seções de choque diferencias (DCS) para $v = 0 \rightarrow 1$ a 2 eV ..	81
Figura 27	Seções de choque diferencias (DCS) para $v = 0 \rightarrow 1$ a 5 eV ..	81
Figura 28	Seções de choque diferencias (DCS) para $v = 0 \rightarrow 1$ a 15 eV .	82
Figura 29	Seções de choque diferencias (DCS) para $v = 0 \rightarrow 1$ a 20 eV .	83
Figura 30	Seções de choque diferencias (DCS) para $v = 0 \rightarrow 2$ a 2 eV ..	84
Figura 31	Seções de choque diferencias (DCS) para $v = 0 \rightarrow 2$ a $2,45\text{ eV}$.	84
Figura 32	Seção de choque integral (ICS) elástica.....	85
Figura 33	Seção de choque integral (ICS) elástica na região de ressonância.....	86
Figura 34	Ilustração das velocidades e dos ângulos presentes no texto...	98
Figura 35	Colisão de rearrançamento binário ou reação de dois corpos $A + B \rightarrow C + D$ no referencial L.....	100
Figura 36	Colisão de rearrançamento binário ou reação de dois corpos $A + B \rightarrow C + D$ no referencial CM.....	100

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	TEORIA QUÂNTICA DE ESPALHAMENTO	27
2.1	DEFINIÇÕES BÁSICAS	27
2.2	FUNÇÃO DE ONDA ESTACIONÁRIA DE ESPALHAMENTO	32
2.3	MÉTODO DE ONDAS PARCIAIS	37
3	EXCITAÇÃO VIBRACIONAL DE MOLÉCULAS POR IMPACTO DE ELÉTRONS	43
3.1	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER PARA MOLÉCULAS	43
3.2	MÉTODO DE CANAIS ACOPLADOS NO REFERENCIAL DE LABORATÓRIO	45
3.3	APROXIMAÇÃO DE NÚCLEOS ADIABÁTICOS	49
3.4	MÉTODO DE CANAIS VIBRACIONAIS ACOPLADOS NO REFERENCIAL DE CENTRO DE MASSA	51
4	POTENCIAL DE INTERAÇÃO	53
4.1	POTENCIAL ESTÁTICO	53
4.2	POTENCIAL DE TROCA	57
4.3	POTENCIAL DE CORRELAÇÃO/POLARIZAÇÃO	61
5	RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE ESPALHAMENTO	63
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
6.1	CONVERGÊNCIA	67
6.1.1	Número de canais vibracionais acoplados	67
6.1.2	Número de funções de onda da partícula na caixa	71
6.2	SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS ELÁSTICAS	73
6.3	SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS INELÁSTICAS	79
6.3.1	Transição $v = 0 \rightarrow 1$	79
6.3.2	Transição $v = 0 \rightarrow 2$	83
6.4	SEÇÃO DE CHOQUE INTEGRAL ELÁSTICA	85
7	CONCLUSÕES	87
	REFERÊNCIAS	91
	APÊNDICE A – Cinemática das colisões	97

1 INTRODUÇÃO

A molécula de nitrogênio é a mais abundante na atmosfera terrestre (cerca de 78%), e é alvo provavelmente dos mais frequentes estudos e medidas em se tratando de colisões com elétrons. Colisões e- N_2 desempenham um papel fundamental em fenômenos atmosféricos, como os aurorais e os ionosféricos. As auroras polares, por exemplo, são formadas devido a colisões de alta velocidade entre elétrons e as moléculas presentes na atmosfera. As seções de choque determinadas experimental ou teoricamente são usadas na modelização numérica dos processos de colisão de elétrons na ionosfera [Campbell et al. 2006].

Devido à importância da molécula de nitrogênio, métodos teóricos e experimentais têm sido propostos por vários autores na literatura. Muse *et al* (2008) publicaram medidas das seções de choque diferenciais (DCS) elásticas para N_2 obtidas por um método de fluxo relativo com gás de hélio como padrão de calibragem. Nesse método, não há a necessidade do conhecimento dos diâmetros moleculares cinéticos da molécula cujas DCS pretende-se determinar.

Linert e Zubek (2009) mediram DCSs para espalhamento elástico e para excitação vibracional, $v = 0 \rightarrow 1$, no alcance de 10 a 180 graus para o ângulo de espalhamento, e com energia incidente do elétron de 5eV a 20eV. A técnica de mudança magnética do ângulo foi aplicada no alcance de 90 a 180 graus. Nesse método, produz-se um campo magnético perpendicular ao plano de espalhamento, que faz com que os elétrons incidentes sejam defletidos, separando os elétrons atrasados do feixe, e permitindo a detecção dos elétrons espalhados em ângulos altos. DCS's elásticas e de excitação vibracional $v = 0 \rightarrow 1$ também foram medidas por Allan (2005), porém no alcance angular de 0 a 20 graus, e então estendidos até 180 graus, para energias incidentes de 0,8 a 5eV. Apresenta medidas também para $v = 0 \rightarrow 2$, de 2 a 5eV.

Itikawa (2006) faz uma junção de várias referências que tratam de dados sobre a colisão elétron- N_2 . Com isso, apresenta dados ditos como recomendados para as seções de choque integradas (ICS) total e elástica, auxiliando o trabalho teórico no estudo desse sistema.

Como trabalho teórico, no artigo de Feng e Sun (2003), introduz-se um potencial de correlação-polarização para excitação vibracional no espalhamento elétron- N_2 . Trata-se de um potencial proposto por Bouferguene *et al* (1999), e que leva em conta dependências qualitativas, sem ajustes de parâmetros, dos efeitos de correlação e polarização na separação internuclear do alvo e na posição do elétron de espalhamento. Nesse modelo, a carga elementar do elétron ($e \rightarrow -1$, em unidades atômicas) é substituída por uma densi-

dade de carga, a *densidade de carga gaussiana esférica*. Os dados obtidos para o espalhamento $e-N_2$ concordam bem com as seções de choque experimentais (diferenciais e integrais), exceto para energias acima da ressonância. Os dados desse trabalho e também dos trabalhos experimentais anteriores serão usados aqui para comparação e discussão dos resultados obtidos.

Como se pode observar, medidas de seções de choque para excitação vibracional de moléculas mostram-se um tanto limitadas, já que não se tem a precisão necessária nos equipamentos experimentais, principalmente para transições mais altas. Os modelos teóricos fazem-se então necessários nesse processo de compreensão de colisões elétron-molécula.

Na colisão de elétrons com moléculas, pode haver a associação do elétron incidente na nuvem eletrônica da molécula, formando um íon negativo temporário. Para que essa interação ocorra, é necessário que o elétron incida com energia dentro de uma faixa específica para cada molécula, a região de energia de ressonância. Essa região é observada no gráfico da seção de choque integral como um grande pico, centrado em um certo valor de energia, e deconvolucionado em outros picos, devido ao caráter periódico do potencial de interação entre o elétron e a molécula. Para colisões com a molécula de nitrogênio, o grande pico de ressonância da seção de choque é medido em torno da energia incidente de 2,3 eV. A forma desse pico é detalhada na figura 1. Tratam-se de dados experimentais feitos por Kennerly 1980 e por Sun et al. 1995, tirados do artigo de Itikawa 2006. E os valores de energia para os quais têm-se os picos estão descritos na tabela 1.

Tabela 1 – Posições dos picos de ressonância medidos por Kennerly 1980, com incerteza de ± 15 meV.

Número do pico	1	2	3	4	5	6	7
Energia (eV)	1.980	2.210	2.440	2.665	2.900	3.120	3.345

Fonte: Kennerly (1980)

Como nos demais problemas envolvendo vários corpos interagindo entre si, o tratamento do problema de colisão, seja ele abordado sob o ponto de vista clássico ou quântico, exige um certo número de aproximações, exceto quando se trata de uma colisão entre duas partículas. Especificamente, uma colisão entre uma partícula carregada e uma molécula envolve um conjunto de $N + 1$ partículas, onde N é a soma do número total de elétrons da molécula com o número de núcleos atômicos. Previsões a respeito de tal evento exigem um tratamento quântico mecânico via solução da equação de Schrödinger para o problema de $N + 1$ corpos. Sendo assim, para a deter-

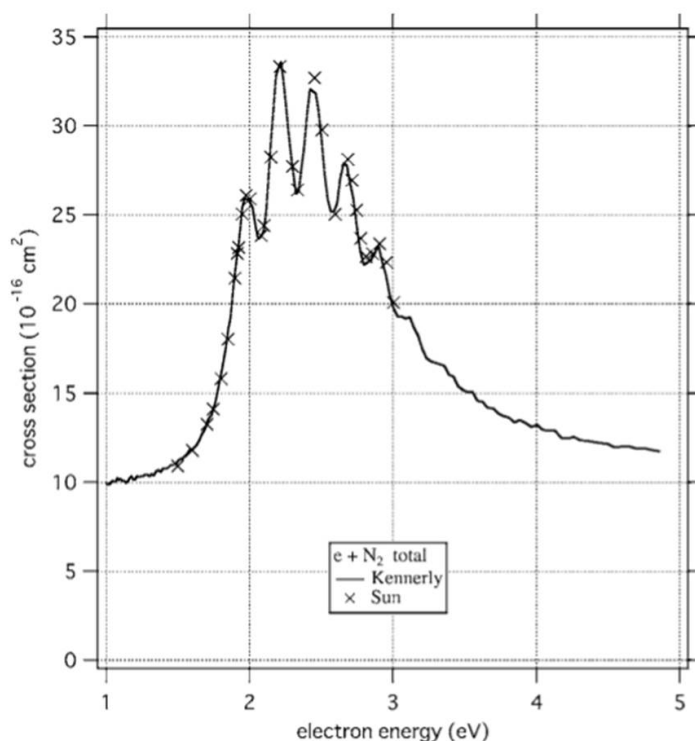


Figura 1 – Seção de choque total para N_2 na região de ressonância, medida por Kennerly 1980 e Sun et al. 1995.

Fonte: Itikawa (2006)

minação teórica das constantes de processos físicos, tais como as seções de choque, necessita-se encontrar metodologias que sejam viáveis sob o ponto de vista computacional, e que permitam, através de boas aproximações, levar em conta os principais aspectos físicos envolvidos.

No caso de colisões envolvendo elétrons com átomos ou moléculas, devido à indistinguibilidade do elétron incidente com os elétrons do alvo, as funções de onda totais devem ser antissimétricas por troca de pares de elétrons. Nesse caso, a abordagem mais simples do problema consiste em considerar os núcleos como estando fixos na distância de equilíbrio molecular, e descrever o potencial de interação elétron-molécula numa forma separada, composta por um termo de interação eletrostática, chamado de potencial está-

tico, e um termo que advém da indistinguibilidade entre os elétrons, chamado de potencial de troca [Lane 1980].

O potencial estático surge devido às interações de Coulomb do elétron externo com os elétrons moleculares e com os núcleos. Ele é atrativo para distâncias pequenas, podendo, em alguns casos, ser repulsivo em distâncias intermediárias. A forma e o alcance deste dependem das características específicas de cada alvo, uma vez que ele é calculado através do valor esperado da energia potencial de interação projétil-alvo estando o alvo em seu estado fundamental, ou seja, uma aproximação de campo médio.

Como já mencionado, quando o projétil é um elétron, o princípio de Pauli deve ser respeitado. A função de onda total do sistema elétron-molécula deve ser antissimétrica por permutação de pares de elétrons, o que resulta num termo a mais na interação intereletrônica que não tem correspondentes em física clássica. O assim chamado potencial de troca atua principalmente em curto alcance, pois envolve a existência de uma superposição significativa entre a função de onda espalhada e os orbitais moleculares, e tem efeitos muito consideráveis nas seções de choque elétron-molécula principalmente para a faixa de baixas energias.

Sua correta determinação depende do prévio conhecimento das funções de onda moleculares e da função de onda de espalhamento do projétil. No entanto, as funções do elétron espalhado não são previamente conhecidas, já que são obtidas através da própria solução da equação de espalhamento. Assim, em cálculos *ab initio*, as equações de espalhamento adquirem um caráter autoconsistente devido ao termo de troca. Uma abordagem possível é resolvê-las de forma iterativa, como, por exemplo, através do método variacional iterativo de Schwinger (MVIS) [Lucchese e McKoy 1982], ou do método de frações continuadas (MCF) [Horáček e Sasakawa 1983, Lee 1996], entre outros.

A maneira de determinar a interação elétron-molécula descrita acima é conhecida como aproximação estático-troca. Fisicamente, significa dizer que a dinâmica de interação projétil-alvo é tratada considerando-se que o alvo está em um dos seus autoestados, em geral, o estado fundamental, e que a interação entre os dois sistemas não altera esta situação. Sob o ponto de vista operacional, determinam-se os autoestados do alvo previamente, como se este estivesse isolado, e posteriormente se permite a interação. Essa pode ser considerada uma boa aproximação em situações em que se está interessado em colisões elásticas em que o projétil tem uma energia suficientemente alta. No caso de colisões a baixa energia, o tempo de interação é muito grande, e deve-se esperar que o campo coulombiano do elétron interfira significativamente na distribuição de carga da molécula. Tem-se então uma situação em que não é razoável supor, mesmo para o espalhamento elástico, que a dinâmica de coli-

são possa ser tratada em nível estático-troca.

Uma abordagem *ab initio* do problema exige que as equações de espalhamento sejam resolvidas de forma multicanal, e, para tal, deve-se conhecer, além do estado fundamental da molécula, todos os estados eletronicamente excitados, mesmo os estados do contínuo, relacionados aos elétrons ionizados. Numa abordagem desse tipo, o efeito de distorção da nuvem eletrônica causada pelo projétil pode, em princípio, ser determinada de forma exata. Aos efeitos de distorção da nuvem eletrônica denomina-se correlação/polarização.

Teorias que se aproximam de uma abordagem *ab initio* dos efeitos de distorção da nuvem eletrônica são: i) o método da matriz-R [Burke e Berrington 1993, Tennyson 1996, Tennyson 1996], que resolve a equação de Schrödinger dividindo o espaço em duas regiões, uma interna reativa de raio centrada na molécula, onde o problema de $N + 1$ corpos é tratado, e outra externa assintótica, onde o projétil não sente o campo da molécula. Dentro da região reativa, as interações elétron-elétron e de troca são explicitamente tratadas como um problema de $N + 1$ partículas, o que implica na existência explícita de correlação e polarização. A função de onda de espalhamento é obtida pela correta aplicação das condições de contorno na interface entre as duas regiões; ii) o método variacional de Schwinger multicanal (MVS-MC) [Germano e Lima 1993, Lima et al. 1990, Arretche e Lima 2006], em que a função de onda total do sistema de corpos é escrita como um produto das funções de onda moleculares e do elétron incidente, sendo que a função deste é escrita na mesma base que a usada para descrever os elétrons moleculares. As equações de espalhamento são resolvidas em nível multicanal através de um princípio variacional, e a inclusão dos estados eletronicamente excitados do alvo garante os efeitos de correlação.

Nesse trabalho, utilizar-se-á outra ideia para tratar o problema da distorção da nuvem eletrônica. Para moléculas lineares, existem potenciais modelo que descrevem, de maneira razoavelmente apropriada, a correlação/polarização. Um modelo muito utilizado é o de Padial e Norcross 1984 baseado no trabalho de O'Connell e Lane 1983, que propõe um modelo para a correlação entre um elétron e um gás de elétrons livres, constituído de dois termos, sendo o termo de longo alcance dado por

$$V_{pol} = -\frac{1}{2r^4} [\alpha_0 + \alpha_2 P_2(\cos(\theta))], \quad (1.1)$$

onde r é a coordenada do elétron incidente e α_0 e α_2 são as polarizabilidades esférica e não esférica da molécula respectivamente. Esse termo é denominado potencial de polarização. O segundo termo, o potencial de correlação, leva em conta os efeitos de muitos corpos quando o elétron incidente está imerso na nuvem eletrônica. Ele é escrito como uma função da densidade

eletrônica da molécula $\rho(r)$ na forma $V_{cor} = f(r_s)$, onde $r_s = 3/(4\pi\rho(r))$.

A determinação do raio de domínio de cada termo do potencial de correlação/polarização é um tanto arbitrária, mas se costuma determinar como raio de corte o ponto de intersecção entre ambos. Com esse critério, o domínio do potencial de correlação engloba um esfera que contém a quase totalidade da carga eletrônica da molécula.

O modelo estático-troca-polarização-correlação (ETPC) tem sido usado no cálculo de seções de choque diferenciais e integrais de espalhamento elástico de elétrons pelos mais diversos tipos de moléculas com muito sucesso [Iga et al. 1999, Lee et al. 2001, Mazon, Fujiwara e Lee 2001, Lee e Mazon 2002, Michelin et al. 2005]. Particularmente, a boa concordância entre os dados experimentais de seções de choque diferenciais e os resultados teóricos, indica que o modelo ETPC incorpora os principais aspectos físicos do problema de maneira adequada, pois é na seção de choque diferencial que os detalhes da interação são mais evidentes.

Se se deseja estudar processos inelásticos, como transições vibracionais induzidas por impacto de elétrons, o modelo acima deve ser aprimorado. Considerar a molécula em seu estado de equilíbrio eletrônico e vibracional não é suficiente, já que os graus de liberdade vibracionais influenciarão dinamicamente o processo de espalhamento. Nesse caso, as funções de onda eletrônicas incorporam a coordenada nuclear não apenas como um parâmetro mas como uma variável.

Existem diversas estratégias para atacar esse problema. A mais simples consiste na aproximação de núcleos adiabáticos (ANA). A ideia básica dessa aproximação é a de que podemos resolver as equações de espalhamento mantendo a molécula fixa, e, uma vez determinadas as amplitudes de espalhamento a núcleo fixo, as seções de choque de transições vibracionais são obtidas promediando as amplitudes de espalhamento nas funções de onda vibracionais da molécula. Essa estratégia produz resultados razoáveis para energias de impacto altas, nas circunstâncias onde o tempo médio de interação é bem menor que o tempo característico das vibrações moleculares. No entanto, para energias na faixa de 1 a 5 eV aproximadamente, a interação elétron-molécula é tal que a seção de choque elástica é máxima, caracterizando-se a formação temporária de um íon negativo. Nesse caso, pode-se considerar que o tempo médio de interação é alto, e o processo físico é altamente dependente da dinâmica nuclear. Configura-se então a circunstância onde as equações de espalhamento devem ser resolvidas levando-se em conta as vibrações moleculares.

Uma das aproximações mais comumente usadas para resolver problemas de espalhamento com resolução vibracional é a de acoplamento vibracional forte no referencial do corpo, (BFVCC). Essa aproximação consiste em

escrever as equações de espalhamento como um conjunto acoplado de equações diferenciais de segunda ordem, sendo que a dinâmica nuclear é levada em conta na construção do potencial de interação. Nesse trabalho, pretende-se utilizar essa aproximação para estudar as seções de choque de espalhamento de elétrons por nitrogênio molecular (N_2). Para tal, utilizaremos o método proposto inicialmente por Mazon, Fujiwara e Lee 2001, Lee e Mazon 2002 que permite resolver o problema de espalhamento com uma quantidade mínima de parâmetros externos e, principalmente, resolve o potencial de troca exatamente, levando em conta a dinâmica vibracional. Esse é um ponto importante pois já foi mostrado que a correta descrição do potencial de troca é crucial para descrever seções de choque de excitação vibracional [Lee et al. 2001].

A organização da presente dissertação tem a seguinte forma: No capítulo 2, será apresentada a teoria geral de espalhamento, onde serão trazidas as definições básicas (seção 2.1), a função de onda estacionária juntamente com a amplitude de espalhamento (seção 2.2), e o método de ondas parciais, que resolve o problema para potenciais centrais (seção 2.3); No capítulo 3, trata-se, mais especificamente, da teoria de colisões entre elétron e molécula. A primeira seção trabalha a aproximação de Born-Oppenheimer como descrição do alvo molecular, a segunda seção descreve o método de canais acoplados no referencial de laboratório (LFCC), a terceira traz o método de aproximação de núcleos adiabáticos, e a quarta, apresenta um método que intermedia esses dois últimos, o BFVCC, sendo o método utilizado nos cálculos do trabalho; No capítulo 4, aprofunda-se o estudo do potencial de interação entre a molécula e o projétil, contendo três seções para os três termos presentes na interação - os potenciais estático, de troca, e de correlação/polarização; No capítulo 5, busca-se resolver a equação de espalhamento do sistema, obtida através do método BFVCC. Com o método de frações continuadas, um método iterativo, resolve-se o conjunto de equações acopladas com potencial não local; No capítulo 6, apresenta-se os resultados e faz-se uma análise/discussão dos mesmos. Por fim, no capítulo 7, tem-se as conclusões, onde é feita uma recapitulação dos passos tomados nesse trabalho, assim como perspectivas futuras. O apêndice A traz um tratamento cinemático do problema geral de espalhamento, sendo importante para o tratamento nos diferentes referenciais usados na literatura.

2 TEORIA QUÂNTICA DE ESPALHAMENTO

O objetivo da teoria de espalhamento elétron-molécula independente do tempo é de calcular funções de onda, mais precisamente, autofunções do hamiltoniano molecular-eletrônico:

$$H = T_e + V_{em} + H_m, \quad (2.1)$$

onde os três termos representam, respectivamente, a energia cinética do projétil (elétron), a energia de interação entre o projétil e a molécula, e o hamiltoniano isolado do alvo molecular. Unidades atômicas¹ estão sendo utilizadas.

Antes de adentrar especificamente no espalhamento de um elétron pela molécula de N_2 , uma abordagem mais geral da teoria de espalhamento quântico será trazida nesse capítulo. Inicialmente, na seção 2.1, serão trabalhadas as definições básicas para se entender o processo de colisão quântica, como seção de choque (total e diferencial) e sistemas referenciais de laboratório e de centro de massa. Na seção 2.2, estudar-se-á o problema dinâmico de colisão mais simples: um espalhamento não relativístico de duas partículas que interagem através de um potencial $V(\vec{r})$ dependente apenas da sua coordenada relativa. Na seção seguinte, a 2.3, buscar-se-á a amplitude de espalhamento explicitamente e as seções de choque quando o potencial é central. Os argumentos e a notação introduzidos nessa fundamentação teórica provêm de Joachain 1975.

2.1 DEFINIÇÕES BÁSICAS

Considerando um típico experimento de colisão, ilustrado na figura 2, tem-se um feixe de partículas A, bem colimado e aproximadamente monoenergético, incidindo diretamente em um alvo. O feixe incidente não deve ser muito intenso, para que as interações entre as partículas que o constituem possam ser desprezadas, e nem muito fraco, para que seja observado um número razoável de eventos durante o experimento.

Já o alvo geralmente consiste de uma amostra macroscópica contendo um grande número de partículas espalhadoras B. As distâncias entre esses espalhadores são, em geral, bastante largas com relação ao comprimento de onda de de Broglie para as partículas incidentes, podendo, nesse caso, desprezar os efeitos de coerência entre as ondas espalhadas por cada um dos centros de espalhamento. Além disso, se o alvo for suficientemente fino (baixa densi-

¹ Sistema de unidades mais conveniente para a física atômica. Tem-se $e = m_e = \hbar = 1$.

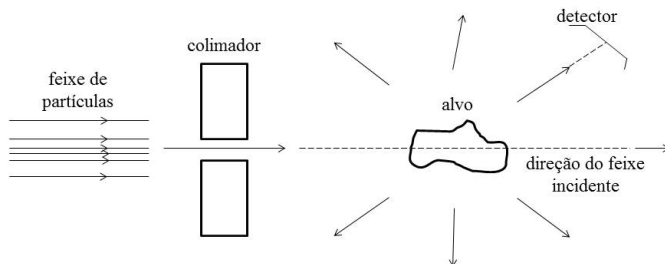


Figura 2 – Representação esquemática de um processo de colisão.

Fonte: Desenvolvido pelo autor (2017)

dade, para um gás), pode-se desprezar os múltiplos espalhamentos ocorridos por vários espalhadores. Pode-se considerar também que cada espalhador B age como se estivesse sozinho, focando assim a atenção para o estudo de uma típica colisão entre uma partícula A do feixe incidente e uma partícula B do alvo espalhador.

Após a colisão, algumas ou todas as partículas que saem são registradas por detectores localizados a uma distância macroscópica do alvo. Os processos que podem ocorrer são: i) Espalhamento elástico ($A + B \rightarrow A + B$): as duas partículas são simplesmente espalhadas sem nenhuma mudança em suas estruturas internas; ii) Espalhamento inelástico ($A + B \rightarrow A' + B'$): as duas partículas A e/ou B passam por uma mudança de seus estados quânticos internos durante o processo de colisão. A' e B' são esses novos estados internos; iii) Reações ($A + B \rightarrow C + D + \dots$): o sistema composto divide-se em duas ou mais partículas diferentes de A e B.

Os resultados dos experimentos de colisão são geralmente expressos em termos da quantidade característica conhecida por *seção de choque*. A seção de choque de um certo tipo de evento em uma dada colisão é a razão entre o número de eventos desse tipo por unidade de tempo, por centro espalhador, e o fluxo relativo das partículas incidentes sobre o alvo.

Assumindo um canal inicial² que consiste de duas partículas A e B, ambas em estados quânticos bem definidos, e satisfazendo as condições apresentadas anteriormente, far-se-á algumas considerações acerca da *seção de choque total*. Um número N_A de partículas A chegam ao alvo por unidade de tempo, com direções aproximadamente paralelas e com uma distribuição de

²Um canal é um possível modo de fragmentação de um sistema composto ($A + B$) durante uma colisão. É caracterizado pelo número e pela natureza dos fragmentos em que cada sistema, ou canal inicial, pode ser decomposto.

energia cinética que atinge um ponto máximo em um determinado valor. Assim, \mathcal{N}_A será o número médio de partículas A por unidade de volume no feixe incidente, e v_i será a magnitude média das velocidades das partículas A com relação ao alvo. Pode-se então escrever o fluxo Φ_A das partículas incidentes relativo ao alvo, ou seja, o número de partículas A cruzando, por unidade de tempo, uma unidade de área perpendicular à direção do feixe incidente, e em repouso com relação ao alvo, como sendo

$$\Phi_A = \mathcal{N}_A v_i = \frac{N_A}{S} \quad (2.2)$$

onde S é a área seccional de cruzamento do feixe incidente, como mostra a figura 3.

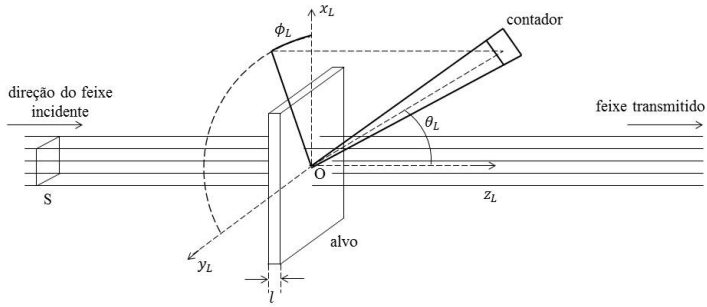


Figura 3 – Ilustração das quantidades usadas na definição de *seção de choque*.

Fonte: Desenvolvido pelo autor (2017)

Assumindo agora que o alvo seja suficientemente fino, e adotando n_B como sendo o número de partículas B dentro do volume efetivo do alvo interagente com o feixe incidente, tem-se que

$$n_B = S l \mathcal{N}_B = S \hat{\mathcal{N}}_B \quad (2.3)$$

onde \mathcal{N}_B é o número de partículas B por unidade de volume no alvo e $\hat{\mathcal{N}}_B$ é a densidade superficial (média) das partículas alvo.

Denotando ainda N_{tot} como sendo o número total de partículas A que intergem por unidade de tempo com os alvos espalhadores, dentro das condições assumidas para o feixe incidente, pode-se prever que a quantidade N_{tot} é diretamente proporcional ao fluxo relativo incidente Φ_A e ao número n_B de alvos espalhadores. Pode-se escrever então que

$$N_{tot} = \Phi_A n_B \sigma_{tot} \quad (2.4)$$

onde σ_{tot} é o fator de proporcionalidade. Porém, de acordo com a definição dada anteriormente, pode-se perceber que a quantidade σ_{tot} é a *seção de choque total*³ para o espalhamento da partícula A pela partícula B. Pela equação (2.4), nota-se que σ_{tot} tem dimensão de área.

Pode-se analisar agora a probabilidade total de uma partícula incidente interagir com um alvo espalhador e ser, portanto, removida do feixe incidente. Essa probabilidade é dada por:

$$P_{tot} = \frac{N_{tot}}{N_A} = \frac{\Phi_A n_B \sigma_{tot}}{\Phi_A S} = \frac{n_B \sigma_{tot}}{\frac{n_B}{\hat{\mathcal{N}}_B}} = \hat{\mathcal{N}}_B \sigma_{tot}. \quad (2.5)$$

É importante enfatizar que a definição de σ_{tot} vale para alvos finos, ou seja, com $P_{tot} \ll 1$, já que $\hat{\mathcal{N}}_B \ll 1$.

Algumas conclusões podem ser tiradas para a quantidade σ_{tot} : i) diferentemente de P_{tot} , que depende de vários parâmetros experimentais (como N_A , \mathcal{N}_B , $\hat{\mathcal{N}}_B$, l), σ_{tot} depende somente da energia da colisão; ii) refere-se a uma propriedade intrínseca, microscópica, do sistema quântico (A + B); iii) dá uma medida da tendência das partículas A e B interagirem a uma dada energia; e iv) pode ser considerada como uma “área efetiva” que capta uma certa quantidade do feixe incidente.

Tendo definido a seção de choque total, pode-se introduzi-la a processos particulares. No caso de espalhamento elástico, por exemplo, pode-se escrever

$$N_{tot}^{el} = \Phi_A n_B \sigma_{tot}^{el} \quad (2.6)$$

onde N_{tot}^{el} é o número total de partículas A que foram espalhadas elasticamente por unidade de tempo, e σ_{tot}^{el} representa a *seção de choque total elástica*. Dessa forma, se apenas ocorre espalhamento elástico entre as partículas A e B (para a energia considerada), tem-se que $\sigma_{tot} = \sigma_{tot}^{el}$. Define-se assim a quantidade

$$N_{tot}^r = N_{tot} - \sigma_{tot}^{el} \quad (2.7)$$

que corresponde a todos os processos de colisão não elásticas, e é geralmente conhecida como *seção de choque total da reação*.

Mais detalhes da natureza dessas interações podem ser obtidos com o estudo das *seções de choque diferenciais*. Supõe-se a possibilidade de medir o número de partículas de um certo tipo (produzidas na colisão das “partículas alvo” A com as “partículas alvo” B) que emergem da região do processo de

³O adjetivo “total” é usado aqui por contraste com o termo “diferencial” que será definido posteriormente.

colisão em diferentes direções. Para analisar essa distribuição angular desses eventos, deve-se primeiramente escolher um sistema de coordenadas ou sistema de referência. Há duas escolhas convenientes, que são frequentemente usadas na descrição de processos de colisão, que são o referencial de laboratório (referencial L) e o referencial de centro de massa (referencial CM). No referencial de laboratório, o alvo de partículas B está em repouso antes da colisão, e é o sistema no qual as observações são feitas. Como exemplo, na figura 3, tem-se a representação, para um experimento típico, do sistema referencial de laboratório $O_{x_L y_L z_L}$ junto com os ângulos polares (θ_L, ϕ_L) , que definem a direção de laboratório Ω_L . Já no referencial de centro de massa, o sistema composto (A + B) é que está em repouso antes da colisão, e é o sistema no qual os cálculos são feitos. Em ambos os referenciais, o eixo z é escolhido como sendo paralelo à direção do feixe incidente.

Considerando o caso de colisões elásticas, e trabalhando no referencial de laboratório⁴, define-se dN_{el} como o número de partículas A espalhadas elasticamente por unidade de tempo dentro do ângulo sólido $d\Omega_L$ centrado sobre uma direção (θ_L, ϕ_L) . Então, para um alvo suficientemente fino, tem-se

$$dN_{el} = \Phi_A n_B \sigma_{el}(\theta_L, \phi_L) d\Omega_L. \quad (2.8)$$

O fator de proporcionalidade $\sigma_{el}(\theta_L, \phi_L)$ é chamado de *seção de choque diferencial de laboratório para espalhamento elástico*. Assim, pode-se escrevê-lo como

$$\sigma_{el}(\theta_L, \phi_L) = \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega_L}(\theta_L, \phi_L). \quad (2.9)$$

Desde que Φ_A represente o fluxo relativo ao projétil com relação ao alvo, pode-se transpor a definição (2.8) para o referencial de centro de massa. Assim, $\Omega \equiv (\theta, \phi)$ irá se referir à direção de emissão da partícula A no referencial do centro de massa, enquanto que $\Omega_L \equiv (\theta_L, \phi_L)$ refere-se à direção de emissão da partícula A no referencial de laboratório. Dessa forma, tem-se que

$$dN_{el} = \Phi_A n_B \sigma_{el}(\theta, \phi) d\Omega \quad (2.10)$$

onde

$$\sigma_{el}(\theta, \phi) = \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}(\theta, \phi) \quad (2.11)$$

é a *seção de choque diferencial de centro de massa para espalhamento elás-*

⁴Para mais detalhes sobre o caráter cinemático das colisões nos referenciais L e CM, assim como a transformação das seções de choque diferenciais de um referencial para outro, ver apêndice A.

tico. Comparando as equações (2.8) e (2.10), deduz-se que

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega_L}(\theta_L, \phi_L) = \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}(\theta, \phi). \quad (2.12)$$

E a seção de choque total elástica σ_{tot}^{el} é obtida simplesmente integrando a seção de choque diferencial elástica sobre todos os ângulos de espalhamento. Da equação (2.12), chega-se a⁵

$$\sigma_{tot}^{el} = \int \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega_L}(\theta_L, \phi_L) d\Omega_L = \int \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}(\theta, \phi) d\Omega \quad (2.13)$$

o que verifica que σ_{tot}^{el} é independente do sistema referencial, como deveria ser.

Voltando para definições apresentadas no início dessa seção (equações (2.4) e (2.8), por exemplo), nota-se que a seção de choque é independente do número incidente de partículas que acertam o alvo por unidade de tempo. Portanto, essa quantidade pode ser considerada como uma transição de probabilidades por unidade de tempo, por unidade do alvo espalhador e por unidade do fluxo relativo das partículas incidentes com relação ao alvo⁶. Na física atômica, onde os centros de espalhamento tem dimensões lineares da ordem de $1 \times 10^{-8} \text{ cm}$, e usualmente se usa a unidade de comprimento em termos do raio da primeira órbita de Bohr para o átomo de hidrogênio ($a_0 = 5,29 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$), as seções de choque são expressas em unidades de $a_0^2 = 2,80 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.

2.2 FUNÇÃO DE ONDA ESTACIONÁRIA DE ESPALHAMENTO

O problema dinâmico do espalhamento nada mais é do que calcular as seções de choque. No método independente do tempo, assume-se que o feixe incidente age por um longo tempo, de forma que o sistema todo atinge um estado estacionário, descrito pela *função de onda estacionária de espalhamento*.

Nessa seção, considerar-se-á o problema dinâmico mais simples: um espalhamento não relativístico de duas partículas que interagem através de um potencial $V(\vec{r})$ dependente apenas da sua coordenada relativa.

Toma-se o sistema de duas partículas com massas m_A e m_B , coordenadas \vec{r}_A e \vec{r}_B medidos de uma origem fixa (como mostra a figura 4), e momento \vec{P}_A e \vec{P}_B . Assumindo que essas partículas interagem através de um potencial

⁵O símbolo $\int d\Omega$ será usado para denotar $\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta$, onde a direção Ω é caracterizada pelos ângulos polares (θ, ϕ) , o que implica que $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$.

⁶Olhando para a equação (2.5), vê-se que $\sigma_{tot} = \frac{N_{tot}}{\Phi_A n_B} = \frac{P_{tot} N_A}{\Phi_A n_B}$, o que confirma a afirmação feita.

real $V(\vec{r}_A - \vec{r}_B)$, a hamitoniana clássica do sistema é dada por

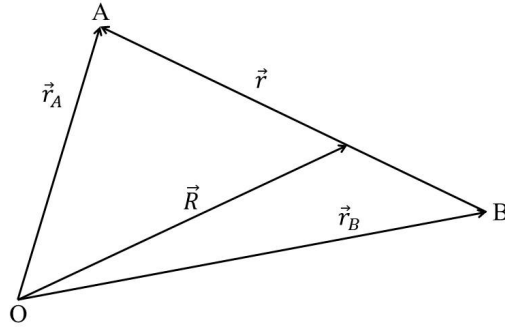


Figura 4 – Ilustração dos vetores \vec{r}_A , \vec{r}_B e \vec{R} do texto.

Fonte: Desenvolvido pelo autor (2017)

$$H = \frac{\vec{P}_A^2}{2m_A} + \frac{\vec{P}_B^2}{2m_B} + V(\vec{r}_A - \vec{r}_B). \quad (2.14)$$

Assim, pelos princípios da Mecânica Quântica, a equação de Schrödinger (ES) dependente do tempo que governa o sistema de dois corpos é dada por

$$H\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) \quad (2.15)$$

onde $\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t)$ é a função de onda do sistema e H é o operador hamiltoniano, obtido fazendo-se as substituições $\vec{P}_A \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}_A}^2$ e $\vec{P}_B \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}_B}^2$ no lado direito da equação (2.14). Assim, a ES dependente do tempo (2.15) pode ser escrita explicitamente como

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_A} \vec{\nabla}_{\vec{r}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \vec{\nabla}_{\vec{r}_B}^2 + V(\vec{r}_A - \vec{r}_B) \right) \Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t). \quad (2.16)$$

Essa equação diferencial parcial tem sete variáveis, onde seis são coordenadas espaciais e uma temporal. Desde que o hamiltoniano seja independente do tempo, pode-se escrever a função de onda como sendo

$$\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) = \varphi(\vec{r}_A, \vec{r}_B) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{tot} t}. \quad (2.17)$$

Substituindo a expressão (2.17) na ES (2.16), encontra-se que a au-

tofunção $\varphi(\vec{r}_A, \vec{r}_B)$ satisfaz a ES independente do tempo para o problema de dois corpos

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_A} \vec{\nabla}_{\vec{r}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \vec{\nabla}_{\vec{r}_B}^2 + V(\vec{r}_A - \vec{r}_B) \right) \varphi(\vec{r}_A, \vec{r}_B) = E_{tot} \varphi(\vec{r}_A, \vec{r}_B). \quad (2.18)$$

Como o potencial nesse problema depende somente da diferença das coordenadas $\vec{r}_A - \vec{r}_B$, introduz-se a coordenada relativa $\vec{r} = \vec{r}_A - \vec{r}_B$ juntamente com o vetor

$$\vec{R} = \frac{m_A \vec{r}_A + m_B \vec{r}_B}{m_A + m_B} \quad (2.19)$$

que determina a posição do centro de massa do sistema, como mostra a figura 4. Fazendo a mudança de variáveis das coordenadas (\vec{r}_A, \vec{r}_B) para as novas coordenadas (\vec{r}, \vec{R}) , a equação (2.18) fica

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right) \varphi(\vec{R}, \vec{r}) = E_{tot} \varphi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.20)$$

onde $M = m_A + m_B$ é a massa total do sistema, $m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ é a massa reduzida das partículas A e B, e adota-se que $\varphi(\vec{r}_A, \vec{r}_B) = \varphi(\vec{R}, \vec{r})$.

Uma separação na autofunção $\varphi(\vec{R}, \vec{r})$ pode ainda ser feita:

$$\varphi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \psi(\vec{r}) \quad (2.21)$$

onde as funções $\Phi(\vec{R})$ e $\psi(\vec{r})$ satisfazem as equações

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 \Phi(\vec{R}) = E_{CM} \Phi(\vec{R}) \quad (2.22)$$

e

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (2.23)$$

com $E_{tot} = E_{CM} + E$.

Percebe-se que a equação (2.22) é uma ES independente do tempo que descreve o centro de massa como uma partícula livre de massa M e energia E_{CM} . Já a equação (2.23) é uma ES independente do tempo correspondente ao movimento relativo que representa uma partícula de massa m em um potencial $V(\vec{r})$. Dessa forma, o problema original de dois corpos foi desacoplado em problemas de um corpo (partícula livre para o centro de massa e partícula única, relativa, de massa reduzida em um potencial $V(\vec{r})$).

No referencial CM, não é preciso se preocupar com o movimento do centro de massa, cujas coordenadas serão eliminadas. Assim, o problema será equivalente, no referencial CM, ao espalhamento de uma partícula de massa reduzida m por um potencial $V(\vec{r})$. Portanto, agora se considerará esse problema cujo movimento é descrito pela ES independente do tempo dada na equação (2.23). A função de onda, solução da ES dependente do tempo, é dada por

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (2.24)$$

onde a energia E da partícula tem valor definido $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{mv^2}{2}$. Aqui $\vec{p}_i = \hbar \vec{k}_i = m \vec{v}_i$ é o momento inicial da partícula, \vec{k}_i é seu vetor de onda inicial e \vec{v}_i sua velocidade inicial.

Pode-se ainda reescrever a equação (2.23) como

$$\left[\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 + k^2 - U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.25)$$

onde $U(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r})$ é o *potencial reduzido*.

Olhando para uma solução particular da equação (2.23), ou da equação (2.25), que será a *função de onda estacionária de espalhamento*, denotada por $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$, essa função satisfaz a condição de contorno assintótica

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = A \left(e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \quad (2.26)$$

onde A é independente de \vec{r} , e os ângulos θ e ϕ estão ilustrados na figura 5, juntamente com a escolha do vetor de onda \vec{k}_i na direção do eixo z polar.

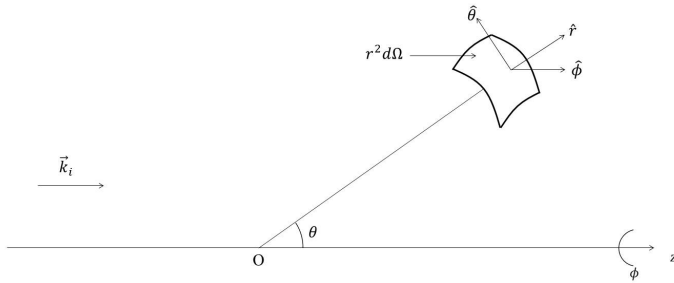


Figura 5 – Ilustração das coordenadas usadas no texto.

Fonte: Desenvolvido pelo autor (2017)

Nota-se que, para grandes distâncias, $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$ é a superposição de uma

onda plana de vetor de onda \vec{k}_i e uma onda esférica de saída com uma amplitude dependente de θ e ϕ e inversamente proporcional a r .

De acordo com a definição dada na seção 2.1, a quantidade

$$\sigma(\Omega)d\Omega = \frac{d\sigma}{d\Omega}d\Omega \quad (2.27)$$

é o número de partículas emitidas por unidade de tempo e unidade do fluxo incidente dentro do ângulo sólido $d\Omega$ sobre a direção $\Omega(\theta, \phi)$ (figura 5). É portanto igual ao fluxo de partículas espalhadas que saem através da superfície esférica $r^2d\Omega$ (para $r \rightarrow \infty$), dividido pelo fluxo incidente.

Com o objetivo de obter essas quantidades, considera-se a probabilidade de densidade de corrente associada à ES (2.23)

$$\begin{aligned} \vec{j}(\vec{r}) &= \frac{\hbar}{2mi} \left[\psi^*(\vec{r}) \left(\vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi(\vec{r}) \right) - \left(\vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi^*(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) \right] \\ &= \text{Re} \left\{ \frac{\hbar}{mi} \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi(\vec{r}) \right\} \end{aligned} \quad (2.28)$$

que satisfaz a equação de continuidade $\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, onde $\rho = |\psi|^2$ é a densidade de probabilidade. No caso estacionário, tem-se $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ e, consequentemente, $\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{j} = 0$.

Assim, para obter o fluxo da onda esférica de saída considerada no segundo termo da equação (2.26), basta tomar a parte radial da densidade de corrente correspondente à equação (2.28), considerando $\psi(\vec{r}) = A f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$, obtendo

$$\vec{j}_{out} \cdot \hat{r} = \text{Re} \left[A^* A \frac{\hbar}{mi} f^*(\Omega) \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(f(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \right] = A^* A v \frac{1}{r^2} |f(\Omega)|^2 + \dots \quad (2.29)$$

onde foram rejeitados os termos de ordem maior do que $\frac{1}{r}$. O fluxo de partículas espalhadas que passam através da superfície esférica $r^2d\Omega$ para r grande é então dado por

$$A^* A v |f(\Omega)|^2 d\Omega. \quad (2.30)$$

Da mesma forma, pode-se considerar a onda plana incidente $A e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$, e encontrar o fluxo através de uma unidade de área normal ao vetor de onda incidente \vec{k}_i . Obtém-se

$$\vec{j}_{inc} \cdot \hat{k}_i = \text{Re} \left[A^* A \frac{\hbar}{mi} e^{-ikz} \frac{d}{dz} e^{ikz} \right] = A^* A \frac{\hbar k}{m} = A^* A v \quad (2.31)$$

onde foi usado o fato de que $v = \frac{\hbar k}{m}$. Dividindo a equação (2.30) pelo fluxo incidente (equação (2.31)) e por $d\Omega$, encontra-se a *seção de choque diferencial* dada por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2 \quad (2.32)$$

que é a relação desejada entre o comportamento assintótico da função de onda $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ e a seção de choque diferencial. Essa relação é de fundamental importância, já que linca o conhecimento teórico contido em $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ com a quantidade experimental $\frac{d\sigma}{d\Omega}$. A *seção de choque total* é dada por

$$\sigma_{tot} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Omega) d\Omega. \quad (2.33)$$

A quantidade $f(\Omega)$ é chamada de *amplitude de espalhamento*. No problema de espalhamento, a energia é um valor dado no espectro contínuo do operador H , e a quantidade teórica básica é a amplitude de espalhamento, que relata o comportamento da função de onda estacionária $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ a grandes distâncias da origem. A relação (2.32) indica que o objetivo teórico fundamental é estabelecer um formalismo para processos de colisão que permita o cálculo de $f(\Omega)$.

No entanto, a função de onda $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ não é normalizada. Para contornar essa dificuldade, trabalhar-se-á com pacotes de onda. Por conta da inevitável extensão da direção e da magnitude do vetor de onda incidente \vec{k}_i , cada partícula que participa do espalhamento será representada por um pacote de onda construído pela superposição de ondas estacionárias com vetores de onda \vec{k} ligeiramente diferentes de \vec{k}_i .

2.3 MÉTODO DE ONDAS PARCIAIS

Agora que se tem uma relação entre a amplitude de espalhamento e a seção de choque, buscar-se-á a amplitude de espalhamento para o caso de um potencial central, ou seja, dependente somente da magnitude r do vetor \vec{r} . Nesse caso, as soluções da ES (2.23) podem ser separadas em coordenadas esféricas, e uma conexão entre a solução radial e a forma assintótica da função de onda estacionária de espalhamento poderá ser encontrada.

O operador hamiltoniano $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 + V$ pode ser escrito em coordenadas esféricas como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r) \quad (2.34)$$

em que L^2 é o operador momento angular ao quadrado. Dessa forma, tem-se que

$$[H, L^2] = [H, L_z] = 0. \quad (2.35)$$

O que significa que os operadores H , L^2 e L_z comutam entre si. Por causa disso, pode-se encontrar autofunções comuns a esses três operadores. A função de onda de espalhamento $\psi_{k_i}^{(+)}$ pode ser expandida em ondas parciais correspondentes a valores dados dos números quânticos l e m da seguinte forma:

$$\psi_{k_i}^{(+)}(k, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) R_{lm}(k, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.36)$$

onde R_{lm} são as funções radiais, Y_{lm} são os harmônicos esféricos e c_{lm} são os coeficientes de expansão que dependem do número de onda $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$.

Pode-se retornar agora para a forma assintótica da função de onda de espalhamento dada pela equação (2.26), isto é,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi_{k_i}^{(+)}(k, \vec{r}) = A(k) \left(e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \quad (2.37)$$

e tentar reescrevê-la, a partir da determinação de condições de contorno, para, em seguida, compará-la com a forma (2.36), e obter expressões para os coeficientes da onda de entrada e da onda de saída. Com isso, encontra-se uma expressão para a amplitude de espalhamento $f(k, \theta, \phi)$.

Para isso, montar-se-á a parte radial da equação de Schrödinger independente do tempo (2.24) para a função $\psi_{k_i}^{(+)}$, usando a expansão (2.37) e a hamiltoniana (2.34), obtendo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(k, r) + V(r) R_l(k, r) = E R_l(k, r). \quad (2.38)$$

Aqui foi escrito $R_l(k, r)$ em vez de $R_{l,m}(k, r)$ já que não há dependência no número quântico magnético m nessa equação.

A equação radial acima pode ser reescrita como

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(k, r) = 0 \quad (2.39)$$

em que $u_l(k, r) = rR_l(k, r)$ é a nova função, mais conveniente, e $U(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r)$ é o potencial reduzido.

Para uma partícula livre, onde se tem $U(r) = 0$, fazendo uma mudança de variáveis, $\rho = kr$ e $f_l(\rho) = \frac{u_l}{\rho}$, pode-se reescrever a equação (2.39) da seguinte forma

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \right] f_l(\rho) = 0. \quad (2.40)$$

Essa equação é conhecida como uma equação diferencial esférica de Bessel, e tem como solução geral uma combinação linear de duas soluções particulares. Essa solução, para a equação (2.40), pode ser escrita como⁷

$$u_l(k, r) = kr \left[C_l^{(1)}(k) j_l(kr) + C_l^{(2)}(k) n_l(kr) \right] \quad (2.41)$$

ou

$$u_l(k, r) = kr \left[D_l^{(1)}(k) h_l^{(1)}(kr) + D_l^{(2)}(k) h_l^{(2)}(kr) \right]. \quad (2.42)$$

Examinando o comportamento das funções esféricas particulares, tem-se que a função $r j_l(kr)$ é nula na origem, já que $r j_l(kr) \sim_{r \rightarrow 0} r^{l+1}$. Essa função é chamada de solução regular da equação (2.40). No entanto, as funções n_l , $h_l^{(1)}$ e $h_l^{(2)}$ contêm polos de ordem $(l+1)$ em $r = 0$, portanto $rn_l(kr)$, $rh_l^{(1)}(kr)$ e $rh_l^{(2)}(kr)$ são chamadas de soluções irregulares de (2.40). Como a solução da mesma precisa ser finita em todo lugar, a única solução possível é a função $j_l(k, r)$.

Dessa forma, com o eixo z ao longo da direção \vec{k}_i , pode-se escrever

$$e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \equiv e^{ikr \cos \theta} = e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (2.43)$$

onde $P_l(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre

⁷ As soluções particulares são j_l (função esférica de Bessel), n_l (função esférica de Neumann), $h_l^{(1)}$ e $h_l^{(2)}$ (funções esféricas de Hankel). Desde que os pares de funções (j_l, n_l) e $(h_l^{(1)}, h_l^{(2)})$ sejam soluções independentes, a solução geral da equação (2.40) pode ser escrita como (2.41) ou (2.42).

$$P_l(\cos \theta) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{l,0}(\theta). \quad (2.44)$$

Voltando para a equação (2.39), e considerando que r é tão grande que os termos $U(r)$ e $\frac{l(l+1)}{r^2}$ podem ser desprezados, tem-se

$$u_l(k, r) \rightarrow_{r \rightarrow \infty} kr \left[C_l^{(1)}(k) j_l(kr) + C_l^{(2)}(k) n_l(kr) \right] \quad (2.45)$$

ou

$$u_l(k, r) \rightarrow_{r \rightarrow \infty} kr \left[D_l^{(1)}(k) h_l^{(1)}(kr) + D_l^{(2)}(k) h_l^{(2)}(kr) \right]. \quad (2.46)$$

Sabendo que

$$j_l(x) \rightarrow_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \sin \left(x - \frac{1}{2} l \pi \right) \quad (2.47)$$

e

$$n_l(x) \rightarrow_{r \rightarrow \infty} -\frac{1}{x} \cos \left(x - \frac{1}{2} l \pi \right), \quad (2.48)$$

pode-se expressar uma possível solução da equação (2.39) como

$$u_l(k, r) \rightarrow_{r \rightarrow \infty} A_l(k) \sin \left[kr - \frac{1}{2} l \pi + \delta_l(k) \right] \quad (2.49)$$

com

$$A_l(k) = \left\{ \left[C_l^{(1)}(k) \right]^2 + \left[C_l^{(2)}(k) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (2.50)$$

e

$$\tan \delta_l(k) = -\frac{C_l^{(2)}}{C_l^{(1)}}. \quad (2.51)$$

Retomando agora a equação (2.37), pode-se usar as expressões (2.43) e (2.47) para reescrevê-la na forma

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rightarrow_{r \rightarrow \infty} A(k) \left[\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\sin(kr - \frac{1}{2} l \pi)}{kr} P_l(\cos \theta) + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{i kr}}{r} \right] \quad (2.52)$$

ou, com a ajuda da equação (2.44),

$$\begin{aligned} \psi_{k_i}^{(+)} \rightarrow_{r \rightarrow \infty} A(k) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} (4\pi(2l+1))^{1/2} i^l \frac{e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} - e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}}{2ikr} \\ \times Y_{lm}(\theta, \phi) \delta_{m,0} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Agora, na equação (2.36), pode-se usar o fato de que $R_{lm}(k, r) \equiv R_l(k, r) = r^{-1} u_l(k, r)$, juntamente com a expressão (2.49), e obter a relação

$$\psi_{k_i}^{(+)} \rightarrow_{r \rightarrow \infty} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) A_l(k) \frac{1}{2ir} \left[e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)} - e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)} \right] Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (2.54)$$

Por comparação dos coeficientes das ondas de entrada nas equações (2.53) e (2.54), tem-se

$$c_{lm}(k) = \frac{A(k)}{kA_l(k)} [4\pi(2l+1)]^{1/2} i^l e^{i\delta_l} \delta_{m,0}. \quad (2.55)$$

Dessa forma, a expansão em onda parcial (2.36) pode ser reescrita como

$$\psi_{k_i}^{(+)}(k, \vec{r}) = A(k) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{kA_l(k)} i^l e^{i\delta_l} R_l(k, r) Y_{l,0}(\theta) \quad (2.56)$$

ou

$$\psi_{k_i}^{(+)}(k, \vec{r}) = A(k) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{kA_l(k)} i^l e^{i\delta_l} R_l(k, r) P_l(\cos \theta). \quad (2.57)$$

Agora, igualando os coeficientes das ondas esféricas de saída, e usando as equações (2.55) e (2.44), encontra-se a amplitude de espalhamento

$$f(k, \theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[e^{2i\delta_l(k)} - 1 \right] P_l(\cos \theta), \quad (2.58)$$

sendo independente de ϕ , e podendo ser reescrita na forma

$$f(k, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) a_l(k) P_l(\cos \theta) \quad (2.59)$$

onde a amplitude de onda parcial $a_l(k)$ é tal que

$$a_l(k) = \frac{1}{2ik} \left[e^{2i\delta_l(k)} - 1 \right]. \quad (2.60)$$

É importante lembrar que o desenvolvimento feito para a obtenção desse resultado partiu da condição de que o potencial de espalhamento era central, ou seja, dependente apenas da coordenada radial. No caso de uma colisão entre elétron e molécula, o potencial de espalhamento é mais complexo, deixando de ser central, e apresentando termos de troca e de polarização. Além disso, as mudanças de fase passam a depender também de m , o que torna essa conta inviável.

3 EXCITAÇÃO VIBRACIONAL DE MOLÉCULAS POR IMPACTO DE ELÉTRONS

A energia de uma molécula é considerada como sendo constituída de três partes principais: eletrônica, vibracional e rotacional. Essas partes vêm dos graus de liberdade que a estrutura interna apresenta. No problema de espalhamento de elétrons por moléculas, durante o processo de colisão, esses graus de liberdade podem sofrer modificações.

Da espectroscopia, os níveis de energia molecular apresentam-se em grupos separados associados a cada estado eletrônico diferente. Para um dado estado eletrônico, os níveis aparecem também em grupos separados por intervalos de energia quase idênticos, que correspondem aos estados sucessivos de vibração dos núcleos. Ainda, dentro de um estado vibracional, há uma estrutura fina de níveis atribuídos aos diferentes estados de rotação da molécula. Essa estrutura de níveis sugere que se possa fazer diferentes aproximações na solução da ES, considerando ou não o acoplamento entre os movimentos eletrônico e nuclear [Eisberg e Resnick 1985].

Diferentes teorias para o espalhamento elétron-molécula refletem em diferentes aproximações da solução da ES para o hamiltoniano (2.1). Esse capítulo está reservado para a descrição de alguns métodos aproximativos para esse processo de colisão e do alvo de espalhamento, com ênfase na excitação vibracional da molécula devido ao espalhamento do elétron.

3.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER PARA MOLÉCULAS

Para dar início à descrição do alvo, a aproximação de Born-Oppenheimer será invocada. Essa aproximação caracteriza-se pelo desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares da molécula, podendo-se resolver inicialmente o problema eletrônico, mantendo os núcleos fixos, e obtendo funções de onda que dependem parametricamente das coordenadas internucleares.

O hamiltoniano total para uma molécula com K núcleos e N elétrons pode ser escrito, em unidades atômicas, e desprezando interações de spin, como [Szabo e Ostlund 1989]

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{k=1}^K \frac{1}{2M_k} \vec{\nabla}_k^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^K \sum_{l>k}^K \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (3.1)$$

onde \vec{R}_k representa as coordenadas nucleares dos K núcleos e \vec{r}_i as coorde-

nadas eletrônicas dos N elétrons. A distância entre o i -ésimo e o k -ésimo elétrons é $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$; a distância entre o k -ésimo e o l -ésimo núcleos é $R_{kl} = |\vec{R}_k - \vec{R}_l|$; e a distância entre o i -ésimo elétron e o k -ésimo núcleo é $r_{ik} = |\vec{r}_i - \vec{R}_k|$.

O primeiro termo na equação (3.1) corresponde à energia cinética dos elétrons; o segundo corresponde à energia cinética dos núcleos; o terceiro representa a atração coulombiana entre elétrons e núcleos; o quarto e o quinto termos representam a repulsão entre elétrons e entre núcleos respectivamente.

Na aproximação de Born-Oppenheimer, considera-se que os núcleos são muito mais massivos do que os elétrons, o que faz com que se movam mais devagar, e sejam considerados aproximadamente fixos comparados aos elétrons. Assim, o termo da energia cinética dos núcleos pode ser desprezado no hamiltoniano (3.1), e o termo de repulsão entre os núcleos torna-se uma constante. Como qualquer constante adicionada a um operador não modifica suas autofunções, o hamiltoniano (3.1) pode ser escrito como

$$H^{(e)} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.2)$$

Esse hamiltoniano é conhecido como hamiltoniano eletrônico [Szabo e Ostlund 1989].

A auto função eletrônica $\Phi^{(e)} = \Phi^{(e)}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_k\})$, que é solução da ES envolvendo o hamiltoniano (3.2), descreve o movimento dos elétrons, e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas, porém parametricamente das coordenadas nucleares. A energia total para núcleos fixos deve incluir a constante de repulsão nuclear, tornando-se

$$\mathcal{E}^{(T)}(\{\vec{R}_k\}) = \mathcal{E}^{(e)}(\{\vec{R}_k\}) + \sum_{k=1}^K \sum_{l>k}^K \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}. \quad (3.3)$$

Agora, para o movimento dos núcleos, como os elétrons movem-se muito mais rapidamente do que os núcleos, é razoável pensar em um movimento nuclear em um campo médio de elétrons. Dessa forma, substituindo-se, na equação (3.1), as coordenadas eletrônicas pelo seus respectivos valores médios, o hamiltoniano nuclear pode ser escrito como [Szabo e Ostlund 1989]

$$\begin{aligned}
H^{(n)} &= - \sum_{k=1}^K \frac{1}{2M_k} \vec{\nabla}_k^2 + \left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{k=1}^K \sum_{l>k}^K \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \\
&= - \sum_{k=1}^K \frac{1}{2M_k} \vec{\nabla}_k^2 + \varepsilon^{(e)}(\{\vec{R}_k\}) + \sum_{k=1}^K \sum_{l>k}^K \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} = - \sum_{k=1}^K \frac{1}{2M_k} \vec{\nabla}_k^2 + \varepsilon^{(T)}(\{\vec{R}_k\}).
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Assim, na aproximação de Born-Oppenheimer, os núcleos movem-se de acordo com uma energia potencial obtida através da solução do problema eletrônico. Soluções da ES nuclear, $\Phi^{(n)} = \Phi^{(n)}(\{\vec{R}_k\})$, descrevem a vibração e a rotação dos núcleos.

A aproximação correspondente para a autofunção total da molécula é

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_k\}) = \Phi^{(e)}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_k\}) \Phi^{(n)}(\{\vec{R}_k\}). \tag{3.5}$$

E a energia total ε , na aproximação de Born-Oppenheimer, inclui as energias eletrônica, vibracional e rotacional.

3.2 MÉTODO DE CANAIS ACOPLADOS NO REFERENCIAL DE LABORATÓRIO

Partindo para a análise da colisão entre elétron e molécula, é preciso entender quais são as modificações ocasionadas nos graus de liberdade da molécula devido à presença do elétron. A teoria de Schrödinger não relativística para colisões elétron-molécula busca tratar exatamente os efeitos nesses graus de liberdade, porém é de difícil aplicação, já que [Gianturco e Huo 1993]: i) há grandes diferenças físicas nos graus de liberdade eletrônicos e nucleares (a aproximação de Born-Oppenheimer vem para aplacar essa situação); ii) o potencial de interação elétron-molécula não é simetricamente esférico, então a dependência angular do elétron espalhado não pode ser separada do problema, implicando em um número grande de estados acoplados; iii) esse potencial é ainda não local, fazendo com que as equações resultantes da autofunção expandida tenham caráter integro-diferencial; e iv) as dinâmicas rotacional e vibracional do alvo admitem uma variedade de aproximações que podem simplificar os cálculos.

A aproximação que parece mais natural é a de canais acoplados. Nessa formulação, tem-se ora uma eliminação das funções de onda eletrônicas, ora uma substituição das mesmas por potenciais modelo, ora ainda uma associação a elementos de matriz acoplados. O método de canais acoplados no refe-

rencial de laboratório (LAB-frame close-coupling, LFCC) apresenta o efeito exato do movimento nuclear na interação entre os elétrons de espalhamento e a molécula, enquanto que as excitações eletrônicas da molécula não são levadas em conta. A função de onda do sistema elétron-molécula é projetada sobre a função de onda eletrônica do estado fundamental da molécula obtida pela aproximação de Born-Oppenheimer [Fujiwara].

Essa função de onda “reduzida”, $\psi_{\vec{k}_0, v_0}(\vec{r}', \vec{R})$, escrita em coordenadas de laboratório, depende das coordenadas espaciais do elétron do espalhamento \vec{r}' e das coordenadas da distância internuclear \vec{R} , e é rotulada pelo vetor de onda incidente \vec{k}_0 e pelos números quânticos rotacionais-vibracionais $v_0 \equiv (v_0, j_0, m_{j_0})$ ¹. $\psi_{\vec{k}_0, v_0}(\vec{r}', \vec{R})$ é autofunção do operador hamiltoniano de espalhamento:

$$H = T_e + H_m^{(n)} + V_{int}. \quad (3.6)$$

Aqui T_e é o operador energia cinética do projétil, $H_m^{(n)}$ é o hamiltoniano nuclear do alvo, e V_{int} é o potencial de interação elétron-molécula projetado no estado fundamental eletrônico do alvo.

A ES pode então ser escrita como

$$\left[T_e + H_m^{(n)} + V_{int} - E \right] \psi_{\vec{k}_0, v_0}(\vec{r}', \vec{R}) = 0, \quad (3.7)$$

em que E é a energia total do sistema. Como há conservação de energia durante a colisão, tem-se

$$E = \frac{1}{2}k_0^2 + \varepsilon_0 = \frac{1}{2}k_v^2 + \varepsilon_v. \quad (3.8)$$

O termo do potencial de interação na equação (3.7) será analisado com detalhes no capítulo 4.

As funções de onda dos núcleos para moléculas diatômicas nesse método são dadas por [Gianturco e Huo 1993]:

$$\Phi_v(\vec{R}) = \frac{1}{R} \varphi_v^{(v)}(R) Y_j^{m_j}(\hat{R}), \quad (3.9)$$

onde $\varphi_v^{(v)}(R)$ são as funções de onda vibracionais e $Y_j^{m_j}(\hat{R})$ são os harmônicos esféricos que representam o movimento rotacional. E $\Phi_v(\vec{R})$ é autofunção do hamiltoniano nuclear $H_m^{(n)}$, dado pela aproximação de Born-Oppenheimer.

Com a intenção de converter a ES (3.7) em algo que possa ser re-

¹Os números quânticos v , j e m_j correspondem respectivamente aos autovalores do hamiltoniano vibracional, do operador momento angular rotacional ao quadrado, e do operador projeção do momento angular rotacional sobre o eixo z no referencial L .

solvido, far-se-á uma expansão da função de onda desconhecida na base de autofunções conhecidas. Primeiro, será feita uma expansão, no referencial L, de $\psi_{k'_0, v_0}(\vec{r}', \vec{R})$ em uma base completa de estados vibracionais do alvo: $\{\varphi_v^{(v)}(R)\}$; introduzindo assim as funções $\xi_{v, v_0}^J(\vec{r}')$, que desempenham o papel matemático dos coeficientes de expansão [Gianturco e Huo 1993]. Obtém-se, assim:

$$\psi_{E_0, v_0}(\vec{r}', \vec{R}) = \sum_{v, j, l} \xi_{v, v_0}^J(\vec{r}') \varphi_v^{(v)}(R). \quad (3.10)$$

Agora será feita uma expansão das funções $\xi_{v, v_0}^J(\vec{r}')$ em autofunções do momento angular com autovalor J , introduzindo as funções radiais “reduzidas” $u_{vjl, v_0 j_0 l_0}^J(r)$. Assim, tem-se:

$$\psi_{E_0, v_0}(\vec{r}', \vec{R}) = \frac{1}{r} \sum_{v, j, l} u_{vjl, v_0 j_0 l_0}^J(r) \varphi_{vjl}^{JM}(\vec{r}', \vec{R}), \quad (3.11)$$

onde a base na representação do referencial L é dada por

$$\varphi_{vjl}^{JM}(\vec{r}', \vec{R}) = \varphi_v^{(v)}(R) \sum_{m_j=-j}^{+j} \sum_{m_l=-l}^{+l} C(j, l, J; m_j, m_l, M_J) Y_j^{m_j}(\hat{R}) Y_l^{m_l}(\hat{r}), \quad (3.12)$$

em que $C(j, l, J; m_j, m_l, M_J)$ são os coeficientes de Clebsch-Gordan.

A substituição das equações (3.12) e (3.11) na ES (3.7) leva ao seguinte conjunto de equações integro-diferenciais acopladas de espalhamento no referencial L

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{1}{2} k_{vj}^2 \right] u_{vjl, v_0 j_0 l_0}^J(r) = \sum_{v' j' l'} V_{vj, v' j' l'}^J(r) u_{vj, v' j' l'}^J(r). \quad (3.13)$$

Os elementos de matriz do potencial de interação que acoplam os canais $(v, j, l; J)$ e $(v', j', l'; J)$ são dados por

$$V_{vj, v' j' l'}^J(r) = \left\langle \varphi_{vjl}^{JM}(\vec{r}', \vec{R}) \left| V_{int}(\vec{r}', \vec{R}) \right| \varphi_{v' j' l'}^{JM}(\vec{r}', \vec{R}) \right\rangle \quad (3.14)$$

e serão explorados no capítulo 4.

As condições de contorno que se impõe nas funções radiais que resolvem a equação (3.13) determinam a matriz de espalhamento. A condição de contorno real é dada por [Gianturco e Huo 1993]

$$u_{vj l, v_0 j_0 l_0}^J(r) \simeq \delta_{vj l, v_0 j_0 l_0} j_{l_0}(k_{v_0 j_0} r) + \sqrt{\frac{k_{v_0 j_0}}{k_{v j}}} K_{vj l, v_0 j_0 l_0}^J n_l(k_{v j} r), \quad (3.15)$$

para $r \rightarrow \infty$. Aqui $K_{vj l, v_0 j_0 l_0}^J$ é um elemento da matriz K que conecta os canais do espalhamento $(v, j, l; J)$ e $(v_0, j_0, l_0; J)$. A matriz K é definida como

$$K = -\langle \Phi | U | F \rangle, \quad (3.16)$$

em que Φ é a matriz corresponde à função de onda da partícula livre, U é a matriz corresponde ao potencial de interação e F é corresponde à função de onda do elétron de espalhamento.

As funções radiais, $j_l(k_v r)$ e $n_l(k_v r)$, que aparecem em (3.15) são respectivamente $\sqrt{\frac{\pi}{2}}(k_v r)^{1/2} J_{l+1/2}(k_v r)$ e $(-1)^l \sqrt{\frac{\pi}{2}}(k_v r)^{1/2} J_{-l-1/2}(k_v r)$. Seus respectivos valores assintóticos são $\sin(k_v r - \frac{1}{2}l\pi)$ e $\cos(k_v r - \frac{1}{2}l\pi)$ [Gianturco e Huo 1993].

As amplitudes de espalhamento e as seções de choque geralmente são escritas em termos da matriz T , cuja relação com a matriz K é dada por

$$T = -2iK(I - iK)^{-1}, \quad (3.17)$$

onde I é a matriz identidade.

O último passo desse método é determinar a amplitude de espalhamento no referencial L, $f_{v, v_0}(\hat{r}')$, em termos de cada seção de choque, diferencial e integral, para o processo de espalhamento $v_0 = (v_0, j_0, m_{j_0}) \rightarrow v = (v, j, m_j)$ definido. A amplitude de espalhamento, com o desacoplamento dos momentos angulares orbital e rotacional, é dada por [Gianturco e Huo 1993]

$$f_{v, v_0}(\hat{r}') = \frac{4\pi}{\sqrt{k_v k_{v_0}}} \sum_{\gamma} i^{l_0-l} Y_l^{m_l}(\hat{k}'_v) C(jlJ; m_j m_l M_J) \times \\ T_{vj l, v_0 j_0 l_0}^J C(j_0 l_0 J; m_{j_0} m_{l_0} M_J) Y_{l_0}^{m_{l_0}*}(\hat{k}'_{v_0}). \quad (3.18)$$

As somatórias correm sobre todos os números quânticos, isto é,

$$\sum_{\gamma} \equiv \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m_l=-l}^{+l} \sum_{l_0=0}^{l_{\max}} \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} \sum_{M_J=-J}^{+J}. \quad (3.19)$$

Por fim, a seção de choque diferencial para a transição $v_0 \rightarrow v$ é

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{v_0 \rightarrow v} = \frac{k_v}{k_{v_0}} |f_{v,v_0}(\hat{r}')|^2. \quad (3.20)$$

3.3 APROXIMAÇÃO DE NÚCLEOS ADIABÁTICOS

As soluções do método LFCC, que tratam exatamente os efeitos dos graus de liberdade nucleares no espalhamento, são de difícil aplicação, já que [Mazon]: i) o número de estados moleculares é muito maior do que no caso atômico; ii) as interações são de natureza não esférica, implicando em um número grande de estados acoplados nos elementos das matrizes dos potenciais; e iii) a existência, em alguns alvos moleculares, de um dipolo permanente, resultam em contribuições de longo alcance nos elementos de matriz do termo direto.

Assim sendo, uma forma de descomplexificar esse problema seria considerar a relação entre a duração da colisão e o período de variação das coordenadas nucleares. A $1/30 \text{ eV}$, a velocidade do elétron é de 100 km/h [Shimamura e Takayanagi 1984]. Isso implica que a duração da colisão seja geralmente um pouco menor do que o período de vibração da molécula, e certamente muito menor do que o período rotacional.

Essa análise permite uma descrição do espalhamento do elétron como sendo um processo adiabático, que apresenta mudanças graduais nos graus de vibração e rotação nuclear. Assim, sendo válida a aproximação de Born-Oppenheimer, a autofunção adiabática total no referencial de centro de massa - diferentemente do método LFCC -, é escrita mantendo-se fixas a distância internuclear e a orientação da molécula [Mazon]:

$$\Psi_{ECM v_0 l_0 \Lambda}^{JM}(\vec{r}, \vec{R}) \simeq \chi_{v_0}(R) \mathfrak{R}_{J M \Lambda}(\hat{R}) \psi_{E_0 l_0}^{\Lambda}(\vec{r}; \vec{R}), \quad (3.21)$$

onde as três partes representam respectivamente a autofunção de vibração (com número quântico vibracional v_0), a autofunção de rotação (com momento total J e projeções M e Λ de J no referencial L e CM respectivamente), e a autofunção para um elétron espalhado pela molécula para \vec{R} fixo. E_{CM} é a energia do elétron espalhado no referencial CM (na qual a autofunção de espalhamento é calculada), e l_0 é o momento angular do elétron incidente.

A autofunção de espalhamento pode ser expandida, no referencial CM, em harmônicos esféricos como

$$\Psi_{ECM l_0}^{\Lambda}(\vec{r}, \vec{R}) \simeq \sum_{l'} Y_{l'}^{\Lambda}(\hat{r}) Y_l^{\Lambda}(\hat{k}_{CM}) w_{ll'}^{\Lambda}(r; R) \quad (3.22)$$

com um sistema de equações radiais acopladas

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k_0^2 \right] w_{ll_0}^\Lambda(r; R) = 2 \sum_{l'} V_{ll'}^\Lambda(r; R) w_{l'l_0}^\Lambda(r; R), \quad (3.23)$$

em que $V_{ll'}^\Lambda$ são os coeficientes do potencial de interação em termos de polinômios de Legendre, dados por

$$V_{ll'}^\Lambda(r; R) = \sum_{\lambda} (-1)^{1/2} C(l, l', \lambda, 0, 0, 0) C(l, l', \lambda, -\Lambda, \Lambda, 0) V_{\lambda}(r; R). \quad (3.24)$$

A matriz K de espalhamento é dada, através da solução assintótica da equação (3.23), por

$$\lim_{r \rightarrow \infty} w_{ll_0}^\Lambda(r; R) \simeq \delta_{ll_0} j_{l_0}(k_{CM} r) - K_{ll_0}^\Lambda(R) n_l(k_{CM} r), \quad (3.25)$$

onde j_{l_0} e n_l são os polinômios de Euler e Neumann respectivamente. A matriz T correspondente é

$$T^\Lambda = \frac{2K^\Lambda}{I - iK^\Lambda}. \quad (3.26)$$

Como, no método LFCC, tem-se a matriz T no referencial L, e consequentemente a amplitude de espalhamento e a seção de choque também no referencial L, é necessário transformar a matriz T , nessa aproximação, para o mesmo referencial. A parte vibracional é transformada a partir da relação

$$T_{vl, v_0 l_0}^J = \left\langle \chi_v(R) \left| T_{ll_0}^\Lambda \right| \chi_{v_0}(R) \right\rangle. \quad (3.27)$$

Incluindo o grau de liberdade rotacional, a relação fica

$$\Gamma_{vj l, v_0 j_0 l_0}^J = \sum_{\Lambda} A_{j\Lambda}^{Jl} \left\langle \chi_v(R) \left| T_{ll_0}^\Lambda \right| \chi_{v_0}(R) \right\rangle A_{j_0 \Lambda}^{Jl_0}, \quad (3.28)$$

em que a matriz A de transformação é dada por

$$A_{j\Lambda}^{Jl} = \left[\frac{2j+1}{2J+1} \right]^{1/2} C(jlJ; 0\Lambda\Lambda). \quad (3.29)$$

Através desses resultados, a amplitude de espalhamento para uma excitação nuclear $v_0 \rightarrow v$, no referencial L, pode ser escrita como [Fujiwara]

$$f_{v v_0}(\vec{r}') = \frac{2\pi}{k_{CM}} \sum_{\gamma} i^{l_0-l+1} C(jlJ; m_j m_l M) C(j_0 l_0 J; m_{j_0} m_{l_0} M) \\ Y_l^{m_l}(\hat{k}'_v) Y_{l_0}^{m_{l_0}}(\hat{k}'_{v_0}) \Gamma_{v j l, v_0 j_0 l_0}^J, \quad (3.30)$$

em que \sum_{γ} representa os somatórios indicados na equação (3.19).

Essa aproximação facilita o cálculo de seções de choque para espalhamento elétron-molécula, já que o conjunto de equações (3.23) acoplam apenas o momento angular do elétron, enquanto que, no método LFCC, pela equação (3.13), há o acoplamento ainda dos estados nucleares da molécula. Para energias incidentes relativamente altas, a aproximação de núcleos adiabáticos parece ser razoável. Como a aproximação não leva em consideração as alterações nos graus de liberdade vibracional e rotacional devido à colisão, a validade fica comprometida nas energias mais próximas ao limiar de excitação nuclear e nas energias onde há ressonância [Fujiwara]. Portanto, para baixas energias, é necessário um método que leve em conta, pelo menos, a excitação vibracional da molécula, já que não se tem dados experimentais plausíveis para a excitação rotacional devido à pouca precisão nessas medidas.

3.4 MÉTODO DE CANAIS VIBRACIONAIS ACOPLADOS NO REFERENCIAL DE CENTRO DE MASSA

O método intermediário entre o LFCC e a aproximação de núcleos adiabáticos é denominado de teoria híbrida. Nesse método, a dinâmica vibracional da molécula é considerada através do acoplamento de canais, e a dinâmica rotacional é abordada segundo a aproximação de núcleos adiabáticos. Como esse método é formulado no referencial CM, possui também o nome de acoplamento de canais vibracionais no referencial de centro de massa, ou do corpo (body-frame vibrational close-coupling, BFVCC), já que, no sistema elétron-molécula, o centro de massa do sistema é praticamente o centro de massa da molécula.

A função de onda do sistema elétron-molécula, nesse método, é expandida na base das autofunções vibracionais da molécula na forma [Mazon]

$$\Psi^{CC} = \mathcal{A} \sum_{v=0}^{v_{max}} \Phi^{(e)}(x_i; R) F_v(\vec{r}) \chi_v(R), \quad (3.31)$$

em que $\Phi^{(e)}(x_i; R)$ é a função de onda eletrônica da molécula representada

pelas coordenadas coletivas espaciais x_i , e parametrizada pela distância inter-nuclear R . O termo $F_v(\vec{r})$ é a função de onda do projétil, tendo \vec{r} como coordenada espacial. $\chi_v(R)$ são as autofunções vibracionais da molécula para cada estado vibracional $|v\rangle$. E \mathcal{A} é o operador usual de antissimetização devido ao fato do projétil ser indistinguível dos elétrons da molécula. Na somatória, $v_{max} + 1$ é o número de estados vibracionais acoplados.

A ES de espalhamento para o sistema, nessa aproximação, é dada por

$$(\nabla_{\vec{r}}^2 + k_{v'}^2) F_{v'}(\vec{r}) = \sum_{v,v'} \langle \chi_{v'}(R) | \langle \Phi(x_i; R) | V_{int} | \Phi(x_i; R) \rangle | \chi_v(R) \rangle F_v(\vec{r}). \quad (3.32)$$

Podendo ser escrita na forma separável como

$$(\nabla_{\vec{r}}^2 + k_{v'}^2) F_{v'}(\vec{r}) = \sum_{v,v'} (U_{v'v} + W_{v'v}) F_v(\vec{r}), \quad (3.33)$$

onde o potencial de interação para excitação vibracional é representado por $U_{v'v}$ (termo direto) e $W_{v'v}$ (termo de troca)². O operador $\nabla_{\vec{r}}^2$ é o momento angular do elétron incidente, e $k_{v'}^2$ é a sua energia.

Como vantagem, esse método requer um número muito menor de equações acopladas quando comparado com o método LFCC.

²A forma desses potenciais será discutida no capítulo 4.

4 POTENCIAL DE INTERAÇÃO

Até agora, o potencial de interação ainda não foi estudado com detalhes nesse trabalho. Nessa seção, far-se-á uma explanação do problema de interação entre um elétron e um potencial, reduzindo o problema de interação entre um elétron e uma molécula, ou seja, transforma-se a interação entre um elétron e uma molécula em um campo médio, de forma que o problema de $N + 1$ corpos torna-se um problema de um corpo. Para espalhamento de elétrons a baixas energias, esse potencial contém três termos [Gianturco e Huo 1993]:

$$V_{int}(\vec{r}, \vec{R}) = V_{st}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ex} + V_{cp}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (4.1)$$

que são: o *potencial estático* V_{st} , o *potencial de troca* V_{ex} e o *potencial de correlação/polarização* V_{cp} .

A aproximação aqui estudada propõe calcular as interações estática e de troca, sendo que a interação de correlação/polarização é introduzida via modelos. Por isso, leva o nome de *aproximação estático-troca-polarização-correlação*.

4.1 POTENCIAL ESTÁTICO

A interação coulombiana entre elétrons e núcleos no sistema é a seguinte:

$$V_{coul} = V_{en} + V_{ee} = - \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}, \quad (4.2)$$

onde \vec{r} denota as coordenadas do projétil, \vec{r}_i as coordenadas do i -ésimo elétron e \vec{R}_k as coordenadas do k -ésimo núcleo. O primeiro termo na equação (4.2) representa a interação entre cada núcleo e o elétron incidente, e o segundo termo refere-se à interação entre cada elétron da molécula e o elétron incidente.

Para núcleos fixos, na aproximação de Born-Oppenheimer, o hamiltoniano total do sistema é escrito como

$$H_T = T_e + H_m^{(e)} + V_{coul}, \quad (4.3)$$

em que T_e é a energia cinética do elétron incidente, $H_m^{(e)}$ é o hamiltoniano da molécula na aproximação de Born-Oppenheimer, dado pela equação (3.2), e

V_{coul} é o potencial de interação coulombiana dado na equação (4.2). Abrindo esses termos, tem-se

$$H_T = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}. \quad (4.4)$$

A ES para o sistema, a núcleos fixos, é dada por

$$H_T \Psi_T = E_T \Psi_T, \quad (4.5)$$

com função de onda

$$\Psi_T = \mathcal{A} \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) F_e(\vec{r}), \quad (4.6)$$

em que $\Phi_m^{(e)}$ é a função de onda eletrônica da molécula, parametrizada pela distância internuclear R , F_e é a função de onda do projétil, e \mathcal{A} é o operador de antissimetização.

A função de onda eletrônica da molécula respeita a seguinte ES:

$$H_m^{(e)} \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) = E_m^{(e)} \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R). \quad (4.7)$$

Reescrevendo então a equação (4.5), usando (4.4) e (4.6), obtém-se que

$$-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 \left[\mathcal{A} \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) F_e(\vec{r}) \right] + H_m^{(e)} \left[\mathcal{A} \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) F_e(\vec{r}) \right] + V_{coul} \left[\mathcal{A} \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) F_e(\vec{r}) \right] = E_T \left[\mathcal{A} \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) F_e(\vec{r}) \right]. \quad (4.8)$$

Agora, na notação de bras e kets¹, multiplicando à esquerda por $\langle \Phi_m^{(e)} |$, tem-se

¹Na notação de bras e kets, tem-se que $\langle \Phi_m^{(e)} | \hat{O} | \Phi_m^{(e)} \rangle = \int \Phi_m^{(e)*} \hat{O} \Phi_m^{(e)} d\vec{r}_i$, já que $\Phi_m^{(e)}$ depende apenas da coordenada \vec{r}_i . E, pela condição de normalização, $\langle \Phi_m^{(e)} | \Phi_m^{(e)} \rangle = 1$.

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}\langle\Phi_m^{(e)}|\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2|\Phi_m^{(e)}\rangle|F_e\rangle + \langle\Phi_m^{(e)}|H_m^{(e)}|\Phi_m^{(e)}\rangle|F_e\rangle \\
& + \langle\Phi_m^{(e)}|V_{coul}|\Phi_m^{(e)}\rangle|F_e\rangle = \langle\Phi_m^{(e)}|E_T|\Phi_m^{(e)}\rangle|F_e\rangle. \quad (4.9)
\end{aligned}$$

Com isso, obtém-se que

$$-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2|F_e\rangle + E_m^{(e)}|F_e\rangle + \left\langle\Phi_m^{(e)}|V_{coul}|\Phi_m^{(e)}\right\rangle|F_e\rangle = E_T|F_e\rangle. \quad (4.10)$$

Isso porque, no primeiro termo da equação (4.9), o operador laplaceano é dado na coordenada do projétil, e o operador de antissimetrização é dado nas coordenadas moleculares eletrônicas. Já no segundo termo, usa-se a ES (4.7).

A ES (4.10) do sistema pode ainda ser escrita, utilizando-se o fato de que $E_m^{(e)} + E_e = E_T$, ou seja, a energia total do sistema é igual à energia da molécula mais a energia do elétron incidente, como

$$-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2|F_e\rangle - E_e|F_e\rangle + \left\langle\Phi_m^{(e)}|V_{coul}|\Phi_m^{(e)}\right\rangle|F_e\rangle = 0. \quad (4.11)$$

Dispensando inicialmente o operador de antissimetrização, o terceiro termo da equação (4.11) é o potencial estático, a média do potencial de interação coulombiana na função de onda molecular no estado fundamental vibracional:

$$V_{st}^{(fix)}(\vec{r}, \vec{R}_k) = \left\langle\Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) \left| V_{coul}(\vec{r}, \vec{r}_i, \vec{R}_k) \right| \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) \right\rangle, \quad (4.12)$$

para núcleos fixos. Essa integral pode ser separada na forma

$$V_{st}^{(fix)}(\vec{r}, \vec{R}_k) = -\sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{R}_k|} + \left\langle\Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) \left| \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right| \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) \right\rangle. \quad (4.13)$$

Considerando agora o grau de liberdade vibracional da molécula, ou seja, para núcleos não fixos, tem-se, no método BFVCC, a função de onda do sistema como (ver equação (3.31))

$$\Psi_T = \mathcal{A} \sum_{v=0}^{v_{max}} \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) F_v(\vec{r}) \chi_v(R), \quad (4.14)$$

em que $\chi_v(R)$ são as autofunções vibracionais da molécula para cada estado vibracional $|v\rangle$.

Tomando o mesmo procedimento feito para núcleos fixos, obtém-se o potencial estático como sendo

$$V_{st}(\vec{r}, \vec{R}_k) = \sum_{v, v'} \left\langle \chi_{v'}(R) \left| \left\langle \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) \left| V_{coul}(\vec{r}, \vec{r}_i, \vec{R}_k) \right| \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) \right\rangle \right| \chi_v(R) \right\rangle. \quad (4.15)$$

Os elementos de matriz de excitação vibracional do potencial estático são escritos como

$$U_{vv'} = \left\langle \chi_{v'}(R) \left| \left\langle \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) \left| V_{coul}(\vec{r}, \vec{r}_i, \vec{R}_k) \right| \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) \right\rangle \right| \chi_v(R) \right\rangle. \quad (4.16)$$

Os cálculos do potencial estático ficam simplificados ao expandi-lo na seguinte forma:

$$V_{st}(\vec{r}, R) = \sum_l^\infty V_l(r, R) P_l(\cos \theta), \quad (4.17)$$

em que os coeficientes $V_l(r, R)$ correspondem aos termos do potencial dados na equação (4.13). A forma (4.17) é coerente, nesse caso, com o fato de o potencial coulombiano para a molécula de nitrogênio ser dependente apenas das coordenadas radial (r) e polar (θ), já que a molécula é simétrica por variação no ângulo azimutal (ϕ).

Para visualizar a dependência na coordenada radial, apresenta-se, na figura 6, gráficos das funções de onda vibracionais da molécula de N_2 com relação à sua distância internuclear.

Sendo assim, pela forma da expansão (4.17), a parte radial do potencial estático depende da distância entre o elétron de espalhamento e o núcleo e também do índice l , correspondente a cada termo da expansão multipolar. Na figura 7, tem-se gráficos dos potenciais estáticos radiais para várias distâncias internucleares, R , para $l = 0$. Para $l = 2$, na figura 8, e, para $l = 4$, na figura 9. Lembrando que, como a molécula possui centro de inversão, ou seja, é simétrica quanto ao eixo perpendicular ao z , apenas os valores pares de l são levados em conta no somatório. As distâncias entre o elétron de espalhamento e o núcleo são consideradas a partir do centro de R , de forma que esses gráficos são rebatidos espelhadamente à esquerda, para distâncias relativas ao outro núcleo. Nota-se que: i) quanto maior a distância internuclear, R , menor é a atração entre o elétron de espalhamento e a molécula, podendo-se perceber isso pela magnitude das curvas; ii) até uma certa distância ($\frac{R}{2}$), tem-se um

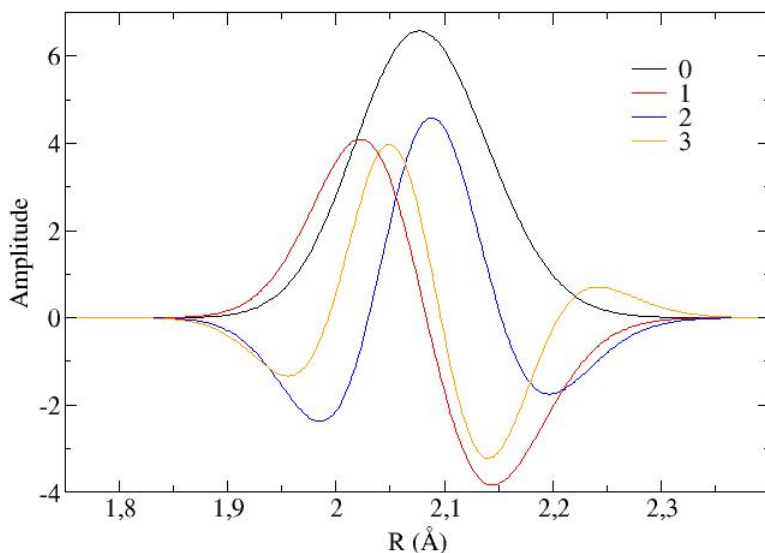


Figura 6 – Funções de onda vibracionais de N_2 para números quânticos vibracionais $v = 0$, $v = 1$, $v = 2$ e $v = 3$.

aumento na atração elétron-núcleo. Nesse ponto, há uma descontinuidade, que é ocasionada pela atração infinita devido à proximidade do elétron com o núcleo. Na medida em que o elétron vai se afastando, o potencial vai ficando menos atrativo até cair a zero; iii) quanto maior o valor do l na expansão multipolar, menor é a contribuição do potencial, até que, para um certo valor de l , a contribuição pode ser desconsiderada. Isso pode ser observado pelas áreas dos gráficos, que vai diminuindo com o aumento de l .

4.2 POTENCIAL DE TROCA

Pelo princípio de exclusão de Pauli, que exige que a função de onda do sistema elétron-molécula seja antissimétrica, o potencial de interação contém um termo de troca das coordenadas espaciais e de spin do projétil e de qualquer elétron ligado.

Atuando o operador de antissimetização da equação (4.6), obtém-se, para núcleos fixos, o termo de troca do potencial de interação:

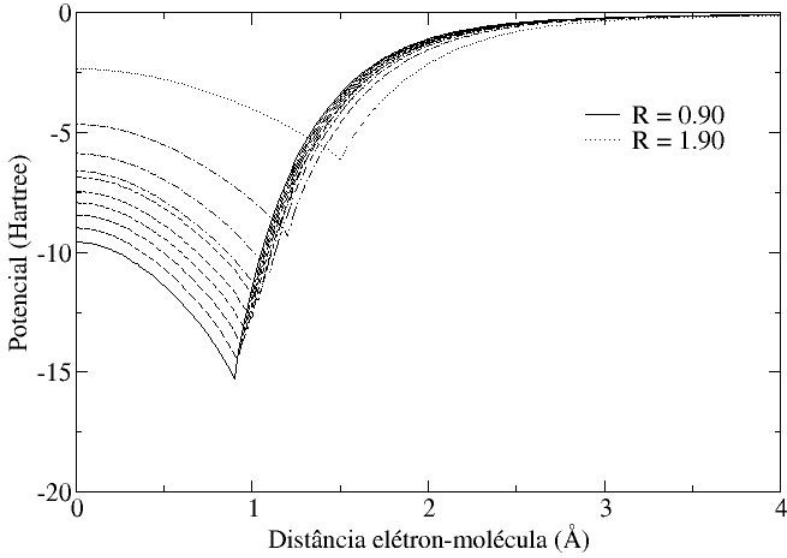


Figura 7 – Potenciais estáticos radiais na expansão multipolar ($l = 0$) para distâncias internucleares R de 0,90 a 1,90 Å.

$$V_{ex}(\vec{r}, \vec{R}_k) = \left\langle \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) \left| V_{coul}(\vec{r}, \vec{r}_i, \vec{R}_k) \right| F_e(\vec{r}_i) \right\rangle \left| \Phi_m^{(e)}(\vec{r}) \right\rangle \quad (4.18)$$

Considerando então o grau de liberdade vibracional da molécula, tem-se a seguinte ES de espalhamento independente do tempo

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 |F_e\rangle - E_e |F_e\rangle \\ & + \sum_{v, v'} \left\langle \chi_{v'}(R) \left| \left\langle \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) \left| V_{coul}(\vec{r}, \vec{r}_i, \vec{R}_k) \right| \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) \right\rangle \right| \chi_v(R) \right\rangle |F_e\rangle \\ & + \sum_{v, v'} \left\langle \chi_{v'}(R) \left| \left\langle \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) \left| V_{coul}(\vec{r}, \vec{r}_i, \vec{R}_k) \right| F_e(\vec{r}_i) \right\rangle \right| \Phi_m^{(e)}(\vec{r}) \right\rangle \left| \chi_v(R) \right\rangle = 0. \end{aligned} \quad (4.19)$$

E o potencial de troca é dado por

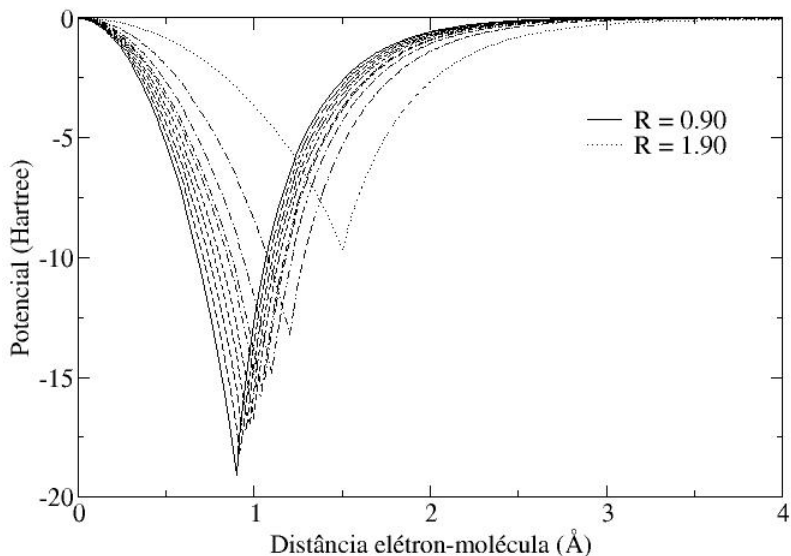


Figura 8 – Potenciais estáticos radiais na expansão multipolar ($l = 2$) para distâncias internucleares R de 0,90 a 1,90 Å.

$$V_{ex}(\vec{r}, \vec{R}_k) = \sum_{v,v'} \left\langle \chi_{v'}(R) \left| \left\langle \Phi_m^{(e)}(\vec{r}_i; R) \left| V_{coul}(\vec{r}, \vec{r}_i, \vec{R}_k) \right| F_e(\vec{r}_i) \right\rangle \Phi_m^{(e)}(\vec{r}) \right| \chi_v(R) \right\rangle. \quad (4.20)$$

O potencial da equação (4.15), em princípio, pode ser resolvido diretamente. No entanto, no potencial de troca da equação (4.20), a dependência em R permanece. E, como a função de onda de espalhamento que se quer obter ao final da resolução da ES precisa ser dependente apenas da coordenada do projétil, a coordenada nuclear R precisa ser eliminada.

Com o intuito de contornar essa situação, uma maneira alternativa de reescrever o potencial de troca dá-se escrevendo a função de onda eletrônica da molécula como $\sum_{j=1}^n c_j(R) |\alpha_j(\vec{r}_i)\rangle$. E, através da projeção da função de onda molecular em uma base ortogonal e completa, tem-se

$$|\Phi_m(\vec{r}_i; R)\rangle = \sum_k \sum_{v=0}^{v_{max}} \sum_{j=1}^n |\alpha_j(\vec{r}_i)\rangle |n_k(R)\rangle \langle n_k(R) | c_j(R) | \chi_v(R) \rangle \quad (4.21)$$

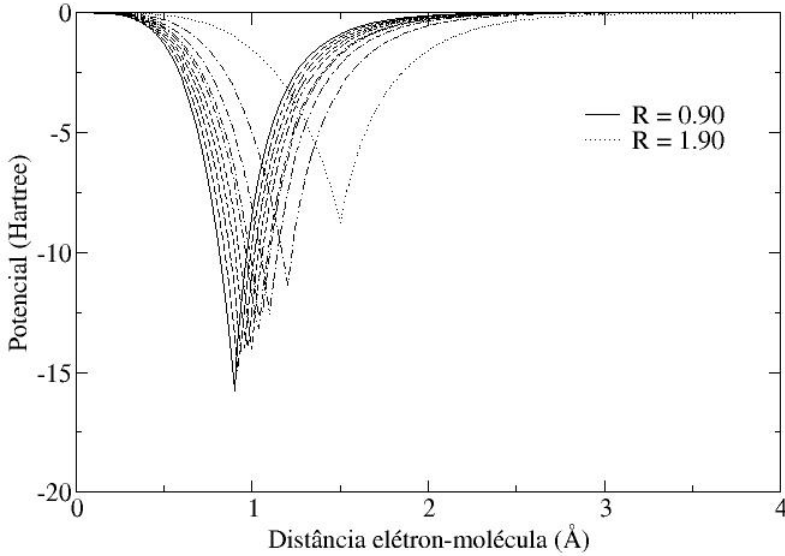


Figura 9 – Potenciais estáticos radiais na expansão multipolar ($l = 4$) para distâncias internucleares R de 0,90 a 1,90 Å.

que é um produto da função de onda eletrônica com as funções de onda vibracionais, $|\chi_v(R)\rangle$. E o projetor $\sum_k |n_k(R)\rangle \langle n_k(R)|$ é igual a um.

Reescrevendo a equação (4.21), obtém-se que

$$|\Phi_m(\vec{r}_i; R)\rangle = \sum_k \sum_{v=0}^{v_{\max}} \sum_{j=1}^n C(j, k, v) |\alpha_j(\vec{r}_i)\rangle |n_k(R)\rangle \quad (4.22)$$

com os elementos $C(j, k, v)$ dados por

$$C(j, k, v) = \int c_j(R) n_k(R) \chi_v(R) dR. \quad (4.23)$$

A distância internuclear R é escrita sem a notação vetorial devido ao fato de não se considerar a rotação da molécula, de forma a tratar-se de uma coordenada unidimensional.

Sendo assim, o potencial (4.20) é reescrito como

$$V_{ex} = \sum_{j,j'} \sum_k \sum_{v,v'} C^*(j', k, v') C(j, k, v) \langle \alpha_{j'}(\vec{r}_i) | V_{coul} | F_e(\vec{r}_i) \rangle | \alpha_j(\vec{r}) \rangle. \quad (4.24)$$

A escolha das bases usadas na expansão (4.21) é arbitrária. Portanto escolher-se-á as funções de onda da partícula numa caixa unidimensional, $(\frac{2}{b})^{1/2} \sin(\frac{k\pi(R-R_0)}{b})$, onde b é a largura da caixa, que pode ser convencionada como o raio máximo de separação internuclear utilizado nos cálculos, e R_0 é o raio mínimo de separação internuclear.

Os elementos de matriz de excitação vibracional do potencial de troca são escritos como

$$W_{vv'} = C^*(j', k', v') C(j, k, v) \langle \alpha_{j'}(\vec{r}_i) | V_{coul} | F_e(\vec{r}_i) \rangle. \quad (4.25)$$

Reescrevendo a ES independente do tempo (4.19) com os termos $U_{v'v}$ e $W_{v'v}$, chega-se ao conjunto de equações acopladas (3.33) dado no método BFVCC.

4.3 POTENCIAL DE CORRELAÇÃO/POLARIZAÇÃO

Na equação (4.14), a função de onda do sistema elétron-molécula contém apenas um somatório sobre os estados vibracionais da molécula, no entanto, deveria conter um somatório sobre todos os estados moleculares, incluindo o grau de liberdade eletrônico, já que o elétron incidente induz uma polarização nos elétrons do alvo. Repetir o procedimento anterior para esse caso geraria o termo do potencial de correlação/polarização, porém de difícil tratamento. Como a incorporação de seus efeitos é necessária, principalmente para simular os efeitos nas excitações virtuais entre os níveis eletrônicos do alvo, é necessário incorporar à aproximação estático-troca um modelo de potencial de correlação e polarização.

Nesse trabalho, será introduzido o potencial proposto por Padial e Norcross 1984, sendo o potencial uma função da densidade eletrônica dos elétrons do alvo derivada do modelo de gás de elétrons livres. O potencial de correlação nesse modelo é dado por

$$V_{co} = \begin{cases} 0,031 \ln r_s - 0,0584 + 0,00133 r_s \ln r_s - 0,0084 r_s, & (r_s < 1) \\ \frac{\gamma[1+(7/6)\beta_1 r_s^{1/2} + (4/3)\beta_2 r_s]}{[1+\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s]^2}, & (r_s \geq 1) \end{cases} \quad (4.26)$$

em que $\gamma = -0,1423$, $\beta_1 = 1,0529$ e $\beta_2 = 0,3334$. A variável r_s é escrita em termos da densidade eletrônica:

$$r_s(\vec{r}, R) = \left[\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r}, R)} \right]. \quad (4.27)$$

Assim como para o potencial estático, pode-se expandir o potencial de correlação em multipolos:

$$V_{co}(\vec{r}, R) = \sum_l^{\infty} V_l^{co}(r, R) P_l(\cos \theta), \quad (4.28)$$

podendo ser somado na expansão (4.17) do potencial estático. Esse potencial é válido para a região de domínio eletrônico da molécula. Na região assintótica, utiliza-se o potencial de polarização, dado por

$$V_{pol}(\vec{r}, R) = -\frac{1}{2r^4} [\alpha_0(R) + \alpha_2(R) P_2(\cos \theta)], \quad (4.29)$$

em que α_0 e α_2 são as componentes esférica e não esférica, respectivamente, da polarizabilidade do alvo.

O potencial de correlação-polarização é portanto a soma dos termos de curto e de longo alcance. E, como para os outros potenciais, os elementos de matriz para o potencial de correlação/polarização são

$$V_{vv'}^{co} = \langle \chi_{v'}(R) | V_{co}(\vec{r}, R) | \chi_v(R) \rangle \quad (4.30)$$

e

$$V_{vv'}^{pol} = \langle \chi_{v'}(R) | V_{pol}(\vec{r}, R) | \chi_v(R) \rangle. \quad (4.31)$$

Podendo ser somados diretamente com os termos do potencial estático.

5 RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE ESPALHAMENTO

O conjunto de equações acopladas (3.33) obtido através do método BFVCC precisa ser resolvido:

$$(\nabla_r^2 + k_{v'}^2) F_{v'}(\vec{r}) = \sum_{v, v'}^{N_{v'}} (U_{v'v} + W_{v'v}) F_v(\vec{r}), \quad (5.1)$$

onde $N_{v'}$ é o número de estados vibracionais considerados, $N_{v'} + 1$ é o número de canais vibracionais acoplados, e o potencial $U_{vv'}$ corresponde à transição vibracional $v \rightarrow v'$.

O cálculo depende do conhecimento prévio das funções de onda de espalhamento do projétil, que não são conhecidas, e devem ser obtidas pela própria solução da equação de espalhamento. Esse cálculo portanto assume um caráter autoconsistente.

A equação (5.1) é do tipo Lippmann-Schwinger para potencial não local, e pode ser reescrita na forma matricial como

$$F = \Phi_0 + G_0 U F, \quad (5.2)$$

em que, F é a matriz que representa a função de onda do projétil, Φ_0 representa a matriz da função de onda de uma partícula livre, G é a matriz da função de Green de uma partícula livre, e U corresponde à matriz do potencial de interação. No caso de acoplamento a nível de quatro canais, $N_{v'} = 3$, as matrizes são dadas na forma:

$$F = \begin{pmatrix} F_{00} & F_{01} & F_{02} & F_{03} \\ F_{10} & F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{20} & F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{30} & F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

$$\Phi_0 = \begin{pmatrix} \Phi_{00} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Phi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Phi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Phi_{33} \end{pmatrix}, \quad (5.4)$$

$$G_0 = \begin{pmatrix} G_{00} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_{33} \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

$$U = \begin{pmatrix} U_{00} & U_{01} & U_{02} & U_{03} \\ U_{10} & U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{20} & U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{30} & U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{pmatrix}. \quad (5.6)$$

O método de frações continuadas resolve numericamente a equação de Lippmann-Schwinger através de um procedimento iterativo, ou seja, definindo-se um potencial de interação chamado de “enfraquecido” em cada etapa iterativa [Horáček e Sasakawa 1983].

O propósito do método é o cálculo da matriz K definida por

$$K = -\langle \Phi_0 | U | F \rangle. \quad (5.7)$$

Supondo que a primeira aproximação de Born para K seja diferente de zero, ou seja, $\langle \Phi_0 | U | \Phi_0 \rangle \neq 0$, tem-se o potencial enfraquecido como sendo

$$U^{(1)} = U - \frac{U|\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|U}{\langle\Phi_0|U|\Phi_0\rangle}, \quad (5.8)$$

onde $U^{(1)}$ é ortogonal a Φ_0 : $U^{(1)}|\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|U^{(1)} = 0$.

Colocando na equação (5.2), e usando a ortogonalidade entre Φ_0 e $U^{(1)}$, obtém-se

$$F = \Phi_0 + (1 - G_0 U^{(1)})^{-1} G_0 U |\Phi_0\rangle \frac{\langle\Phi_0|U|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|U|\Phi_0\rangle}. \quad (5.9)$$

Definir-se-á agora duas matrizes Φ_1 e F_1 por

$$\Phi_1 = G_0 U \Phi_0 \quad (5.10)$$

$$F_1 = (I - G_0 U^{(1)})^{-1} \Phi_1. \quad (5.11)$$

Usando-as na equação (5.9), escreve-se

$$F = \Phi_0 + F_1 \frac{\langle\Phi_0|U|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|U|\Phi_0\rangle - \langle\Phi_0|U|\Phi_1\rangle}. \quad (5.12)$$

Assim, pela equação (5.7), a matriz K torna-se

$$K = \frac{\langle\Phi_0|U|\Phi_0\rangle^2}{\langle\Phi_0|U|\Phi_0\rangle - \langle\Phi_0|U|\Phi_1\rangle}. \quad (5.13)$$

Até aqui, tem-se a etapa da iteração zero concluída. Para a iteração um, escreve-se uma nova equação de Lippmann-Schwinger a qual a função

F_1 satisfaz, que é

$$F_1 = \Phi_1 + G_0 U^{(1)} F_1. \quad (5.14)$$

Fazendo o mesmo procedimento da etapa anterior, obtém-se as novas funções $U^{(2)}$, Φ_2 e F_2 :

$$U^{(2)} = U^{(1)} - \frac{U^{(1)}|\Phi_1\rangle\langle\Phi_1|U^{(1)}}{\langle\Phi_1|U^{(1)}|\Phi_1\rangle}, \quad (5.15)$$

$$\Phi_2 = G_0 U^{(1)} \Phi_1, \quad (5.16)$$

e

$$F_2 = (I - G_0 U^{(2)})^{-1} \Phi_2. \quad (5.17)$$

O potencial $U^{(2)}$ é ortogonal tanto a Φ_0 quanto a Φ_1 : $U^{(2)}|\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|U^{(2)} = 0$ e $U^{(2)}|\Phi_1\rangle = \langle\Phi_1|U^{(2)} = 0$.

Fazendo a substituição na equação (5.14), chega-se a

$$F_1 = \Phi_1 + F_2 \frac{\langle\Phi_1|U^{(1)}|\Phi_1\rangle}{\langle\Phi_1|U^{(1)}|\Phi_1\rangle - \langle\Phi_1|U^{(1)}|\Phi_2\rangle}. \quad (5.18)$$

Esse processo é repetido, e, depois de N passos, tem-se

$$F_N = \Phi_N + F_{N+1} \frac{\langle\Phi_N|U^{(N)}|\Phi_N\rangle}{\langle\Phi_N|U^{(N)}|\Phi_N\rangle - \langle\Phi_N|U^{(N)}|\Phi_{N+1}\rangle}, \quad (5.19)$$

$$\Phi_{N+1} = G_0 U^{(N)} \Phi_N, \quad (5.20)$$

$$F_{N+1} = \Phi_{N+1} + G_0 U^{(N+1)} F_{N+1}. \quad (5.21)$$

A cada etapa, o potencial $U^{(N)}$ torna-se mais fraco. Sendo assim, após um determinado número de etapas, M , pode-se finalizar o processo. E, desconsiderando o termo $G_0 U^{(M)} F_M$ na equação para F_M , (5.21), tem-se o critério de convergência:

$$F_M = \Phi_M. \quad (5.22)$$

As correções parciais na matriz K são dadas por

$$K_N = \left\langle \Phi_{N-1} \left| U^{(N-1)} \right| F_N \right\rangle. \quad (5.23)$$

E, pelas equações (5.19), (5.20) e (5.21), pode-se escrever

$$K_N = \langle \Phi_{N-1} | U^{(N-1)} | \Phi_N \rangle + \frac{\langle \Phi_N | U^{(N)} | \Phi_N \rangle^2}{\langle \Phi_N | U^{(N)} | \Phi_N \rangle - K_{N+1}}. \quad (5.24)$$

Tendo as correções da matriz K , toma-se a aproximação $K_{N+1} \simeq 0$, e chega-se até a correção de ordem um (K_1), que está relacionada com a matriz de espalhamento através da expressão

$$K = K_B + K_1 \frac{K_B}{K_B - K_1}, \quad (5.25)$$

onde $K_B = \langle \Phi_0 | U | \Phi_0 \rangle$.

E, pelas equações (5.19) e (5.24), tem-se a seguinte relação com a função de onda:

$$F = \Phi_0 + F_1 \frac{K_B}{K_B - K_1}. \quad (5.26)$$

Assim, resolve-se a equação de espalhamento (5.1).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados aqui obtidos serão comparados com dados experimentais e teóricos presentes em artigos mais recentes. As seções de choque diferenciais (DCS) e integrais (ICS) elásticas serão comparadas com os dados experimentais de Muse et al. 2008, cujas medidas são obtidas por um método de fluxo relativo com gás de hélio como padrão de calibragem, em que não há a necessidade do conhecimento dos diâmetros moleculares cinéticos da molécula de N_2 . Trabalhos que têm dados experimentais para DCS e ICS elástica e também de excitação vibracional são de: Linert e Zubek 2009, com excitação $v = 0 \rightarrow 1$, no alcance de 10 a 180 graus para o ângulo de espalhamento, e com energia incidente do elétron de 5eV a 20eV. A técnica de mudança magnética do ângulo foi aplicada no alcance de 90 a 180 graus; Allan 2005, com excitação $v = 0 \rightarrow 1$ e $v = 0 \rightarrow 2$, porém no alcance angular de 0 a 20 graus, e então estendidos até 180 graus, para energias incidentes de 0,8 a 5eV. E, como dados teóricos, o artigo de Feng, Sun e Morrison 2003, onde se introduz um potencial de correlação-polarização diferente do aqui proposto. O trabalho de Itikawa 2006 faz uma junção de várias referências que tratam de dados sobre a colisão elétron- N_2 , apresentando dados ditos como recomendados para as ICS total, elástica e inelástica.

Alguns pontos terão mais ênfase nessa discussão: i) a convergência numérica das seções de choque obtidas quanto ao número de canais vibracionais acoplados considerados e quanto ao número tomado de funções da partícula na caixa; ii) análise das seções de choque elásticas e inelásticas ($v = 0 \rightarrow 1$ e $v = 0 \rightarrow 2$); e iii) discussão da seção de choque integral elástica.

6.1 CONVERGÊNCIA

6.1.1 Número de canais vibracionais acoplados

A relação da convergência das seções de choque com o número de canais vibracionais acoplados considerados no somatório no cálculo numérico pode ser analisado através dos gráficos obtidos. Como demonstrado por Fujiwara, e verificado por Mazon, para a molécula de H_2 , as seções de choque elásticas são pouco sensíveis quanto ao acoplamento de canais vibracionais, já as inelásticas sofrem efeitos visíveis.

Nas figuras 10, 11 e 12, tem-se as seções de choque diferenciais elás-

ticas ($v = 0 \rightarrow 0$) para 2, 2,5 e 5 eV com diferentes quantidades de canais vibracionais considerados. Para 2 eV, figura 10, percebe-se pouca diferença nas curvas das DCS's com 7 e 8 canais. Para esse valor de energia, tem-se apenas 8 canais vibracionais abertos, o que significa que essa energia incidente do elétron não é suficiente para excitar vibracionalmente a molécula além desse canal. Para 2,5 eV, figura 11, tem-se que apenas quando se levou em conta 9 canais é que foi suficiente para haver a convergência da DCS, sendo 9 o número de canais abertos para essa energia. E, para 5 eV, figura 12, já não se tem mais sensibilidade na DCS quanto a considerar 7 ou 9 canais. Diferentemente do fato observado nas fontes citadas anteriormente para H_2 , há então sensibilidade na convergência quanto ao número de canais considerados, como se pôde notar, para a região de energia de ressonância no espalhamento elástico e- N_2 .

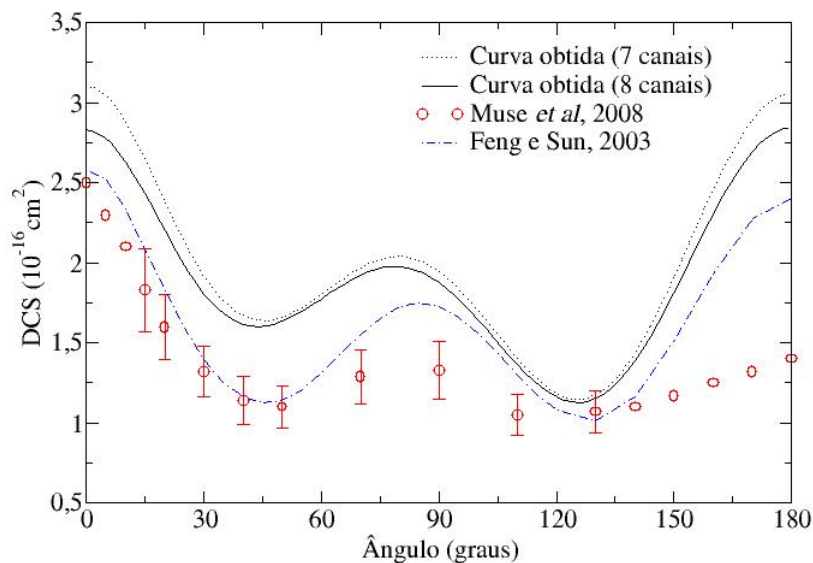


Figura 10 – Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 2 eV calculadas com 7 e 8 canais vibracionais acoplados.

Para baixas energias, é esperado que o elétron de espalhamento sinta mais a influência da vibração da molécula, já que o tempo de duração da colisão é maior. Dessa forma, o número de canais vibracionais acoplados considerados é relevante no cálculo das seções de choque, como foi obtido. Ainda, na região de ressonância, em que o elétron incidente está ligado à molécula,

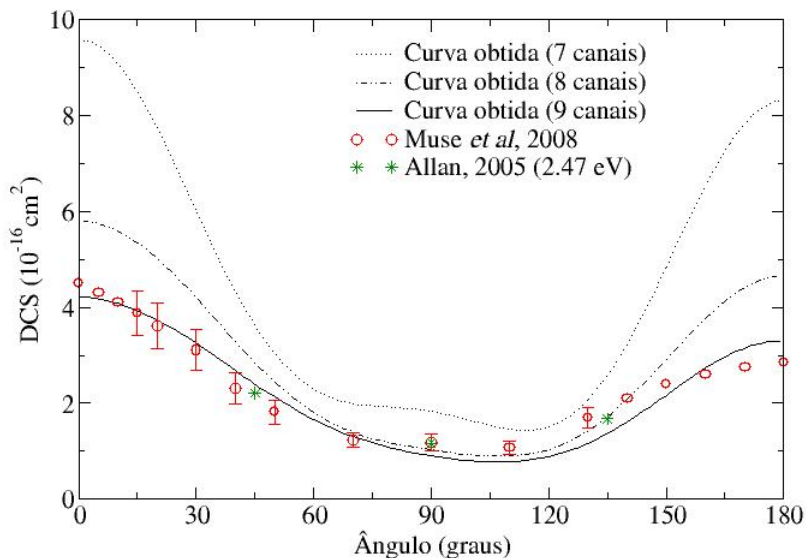


Figura 11 – Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 2,5 eV calculadas com 7, 8 e 9 canais vibracionais acoplados.

formando um íon negativo temporário, espera-se também essa sensibilidade quanto ao número considerado de canais vibracionais acoplados.

Para as seções de choque de transição de vibracional, como mostram as figuras 13 e 14, para $v = 0 \rightarrow 1$, a 2,5 eV, a sensibilidade na convergência é bastante evidente e aparentemente maior do que para as DCS's elásticas. Isso pode ser entendido, em parte, pela mesma justificativa apresentada para as DCS's elásticas nessa faixa de energia, mas, com o fator extra de a excitação vibracional na molécula ser causada pelo elétron incidente na região de curto alcance, o que promove maior sensibilidade quanto à mudança nos estados vibracionais. E, a 10 eV, os cálculos considerando 7 ou 9 canais para $v = 0 \rightarrow 1$ resultam basicamente na mesma curva.

No gráfico da figura 13, em vez de obter-se uma convergência melhor com o aumento de canais, a DCS divergiu mais dos resultados experimentais. Isso não indica necessariamente que os dados do presente modelo estejam se afastando dos dados que se espera, mas que podem sofrer oscilações com o aumento de canais considerados, por se tratar de termos de uma série.

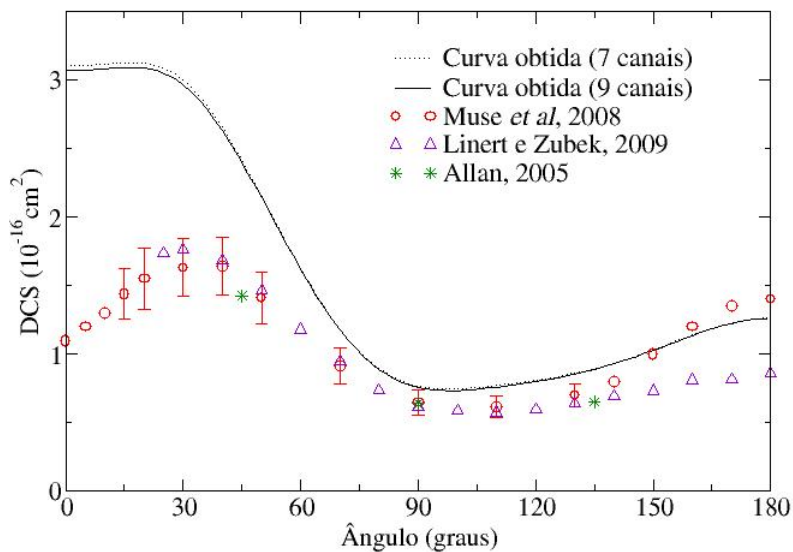


Figura 12 – Seções de choque diferencias (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 5 eV.

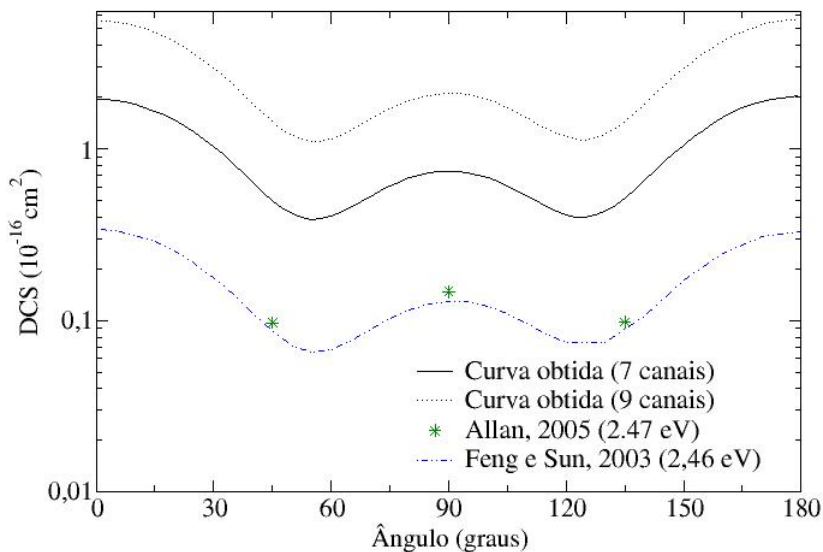


Figura 13 – Seções de choque diferencias (DCS) para $v = 0 \rightarrow 1$ a 2,5 eV.

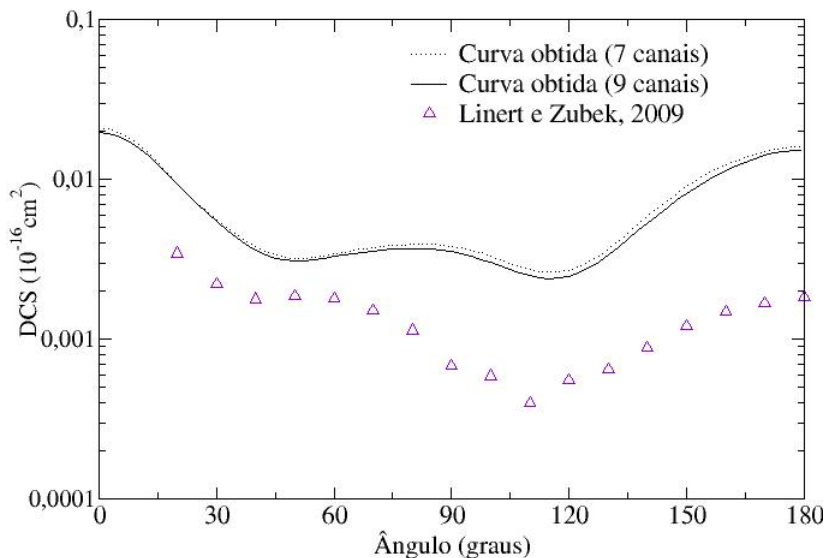


Figura 14 – Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 1$ a 10 eV.

A inclusão de canais vibracionais acoplados no cálculo é bastante simples, porém com tempo de processamento computacional que cresce quadraticamente com o número de canais. Por esse motivo, o cálculo realizado nesse trabalho considerou até nove canais acoplados. Aparentemente, se o somatório nos estados vibracionais fosse levado adiante no cálculo, haveria grande possibilidade de se obter os resultados mais próximos dos valores experimentais.

6.1.2 Número de funções de onda da partícula na caixa

No cálculo exato do potencial de troca, seção 4.2, a expressão inicial dependia da coordenada nuclear R , sendo que se busca, na resolução da equação de espalhamento, uma função de onda de espalhamento do elétron que seja dependente apenas de sua própria coordenada \vec{r} . Para aplacar essa situação, o potencial de troca foi reescrito num conjunto de bases ortogonal e completo, $|n_k(R)\rangle$. A escolha dessas bases foi arbitrariamente a das funções de onda de uma partícula numa caixa unidimensional, justamente por sua facilidade. Porém, para garantir que a relação de completude $\sum_k |n_k(R)\rangle \langle n_k(R)| = 1$ seja atingida, ou seja, para que o potencial de troca seja convergido, é neces-

sário levar em conta um certo número dessas funções de onda.

Na figura 15, apresentam-se as DCS's elásticas para $v = 0 \rightarrow 0$ a 1 eV , calculadas com 0, 5, 10, 15 e 20 funções de onda da partícula na caixa unidimensional, comparadas com dados experimentais. Nota-se que quanto maior o número de funções consideradas, melhor é a convergência dos dados. Para 0 funções, o que significa que não se tem potencial de troca, a curva tem um comportamento bastante diferente das outras curvas. Isso supõe que o caráter quântico da indistinguibilidade dos elétrons é de extrema relevância para os cálculos de colisões elétron-molécula, sendo extremamente dominante no comportamento das DCS's elásticas e inelásticas. E de 15 para 20 funções há pouquíssima diferença na curva da DCS, o que se faz entender que é uma quantidade de funções razoável para se fazer os cálculos, estando muito próximo da convergência.

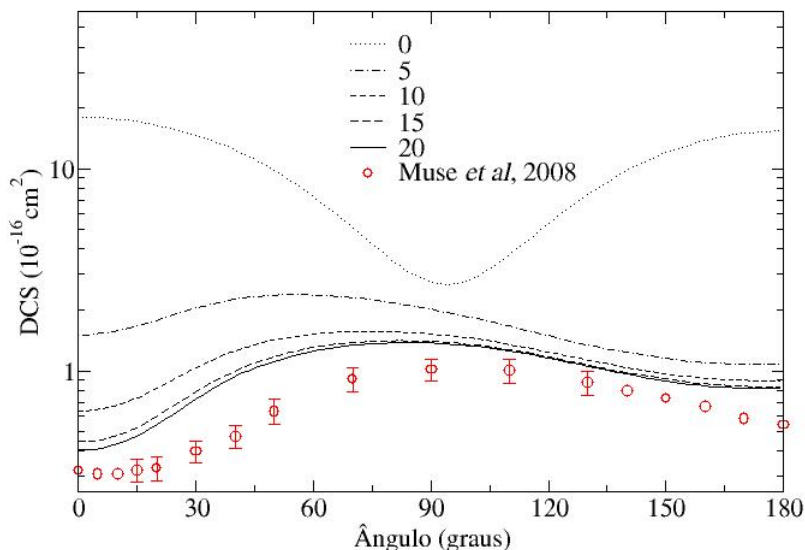


Figura 15 – DCS's elásticas para $v = 0 \rightarrow 0$ a 1 eV , calculadas com 0, 5, 10, 15 e 20 funções de onda da partícula na caixa, comparadas com dados experimentais.

6.2 SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS ELÁSTICAS

Nas figuras 16 a 24, seguem-se as DCS's elásticas ($v = 0 \rightarrow 0$) calculadas para energias de incidência de 1 a 30 eV, juntamente com dados experimentais e teóricos para comparação.

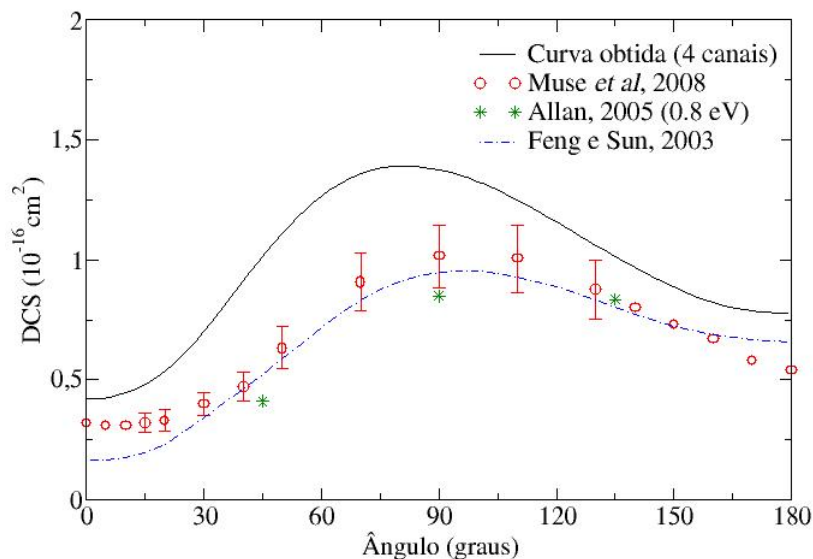


Figura 16 – Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 1 eV.

Para as energias de 1 a 2 eV (figuras 16 e 17), as curvas obtidas resultaram mais acima dos dados experimentais, ou seja, com maiores intensidades, porém com o mesmo comportamento. A distribuição angular das DCS's para baixas energias é esperadamente mais bem distribuída, com probabilidades de o elétron ser espalhado em qualquer direção. Na região de 2 a 3 eV (figuras 10, 11 e 18), dentro da região de ressonância, as curvas estão muito próximas das experimentais. Isso mostra que o modelo está bastante adequado fisicamente, já que é uma região difícil de ser modelada, justamente devido à interação maior entre o elétron e a molécula. Novamente, houve piora na convergência dos resultados com o aumento de canais para a energia de 3 eV, e somente fazendo o cálculo com mais canais se torna possível analisar esse efeito. Para energias maiores, as curvas das DCS's são correspondentes exceto na região de ângulos menores, próximo a 0 graus, devido possivelmente à escolha do potencial de correlação/polarização, que não foi

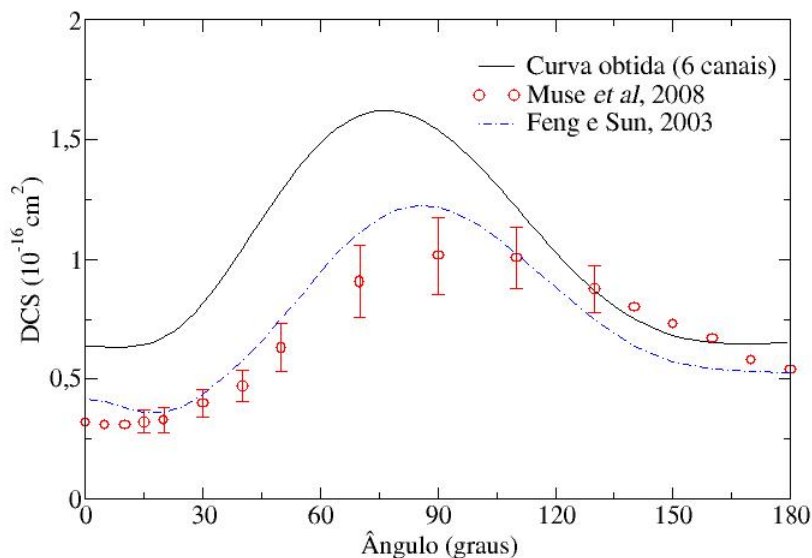


Figura 17 – Seções de choque diferenciais (DCS) para $\nu = 0 \rightarrow 0$ a 1,5 eV.

tratado exatamente. A tendência de os elétrons passarem direto (0 graus) é esperada, devido ao tempo de colisão ser menor conforme a energia aumenta, e pode ser observada principalmente para as energias acima de 10 eV.

Pode-se perceber que os dados teóricos de Feng, Sun e Morrison 2003 são bastante consistentes com os dados experimentais apresentados. Na tentativa de buscar uma comparação entre os dois métodos teóricos, distingue-se principalmente o modo como o potencial de correlação-polarização foi estimado. No trabalho de Feng e Sun (2003), com potencial proposto por Bouferguene, a abordagem para esse termo do potencial parece ter sido mais próxima da realidade no espalhamento e- N_2 . No método aqui utilizado, modela-se a modificação na densidade eletrônica da molécula pela presença de um elétron como sendo a mesma que provocaria em um gás de elétrons livres, diferentemente da densidade gaussiana esférica de Bouferguene, o que trouxe consequências para os resultados. Para a molécula de hidrogênio, nos trabalhos já aqui citados, obtiveram-se bons resultados com o mesmo potencial de correlação-polarização, porém trata-se de uma molécula com apenas dois elétrons somados ao elétron incidente, o que descomplexifica o comportamento da densidade eletrônica da molécula, e faz com que possa ser modelada como um gás de elétrons livres com poucas perdas nos resultados finais.

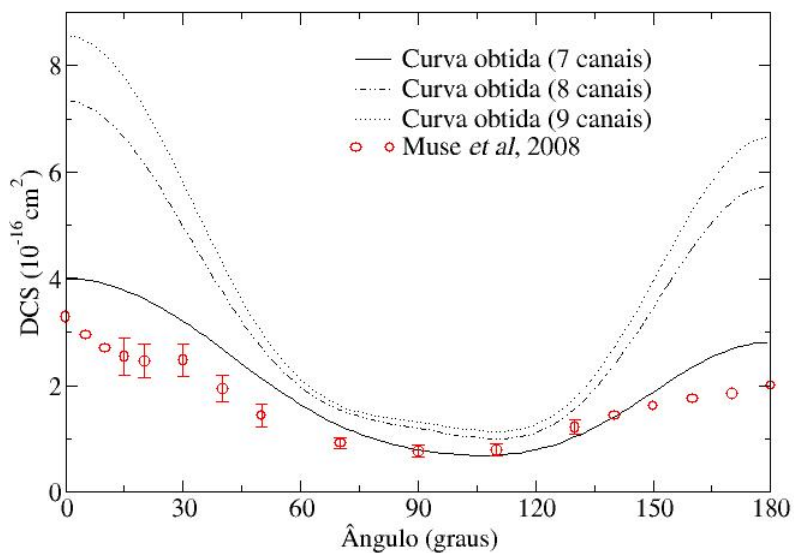


Figura 18 – Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 3 eV.

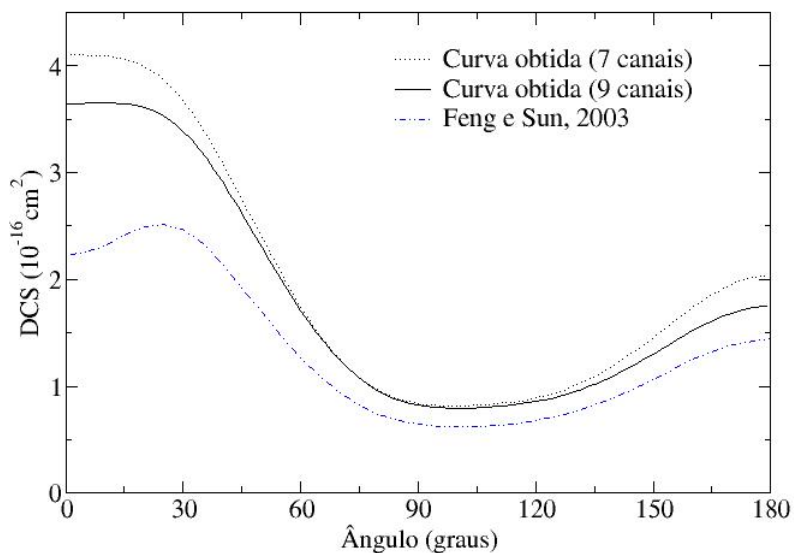


Figura 19 – Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 4 eV.

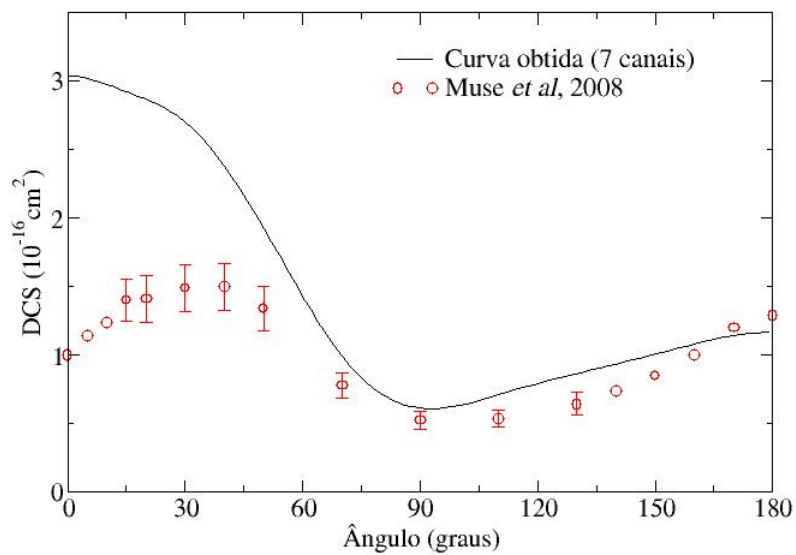


Figura 20 – Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 7 eV .

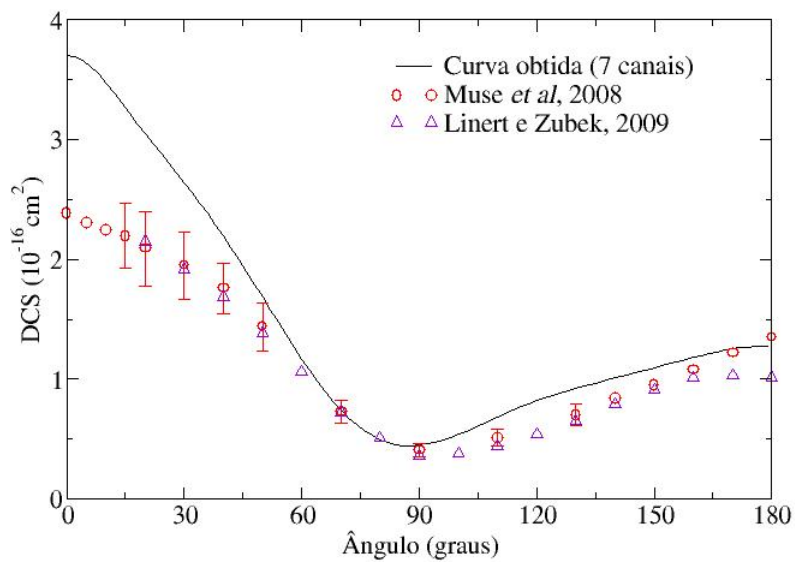


Figura 21 – Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 10 eV.

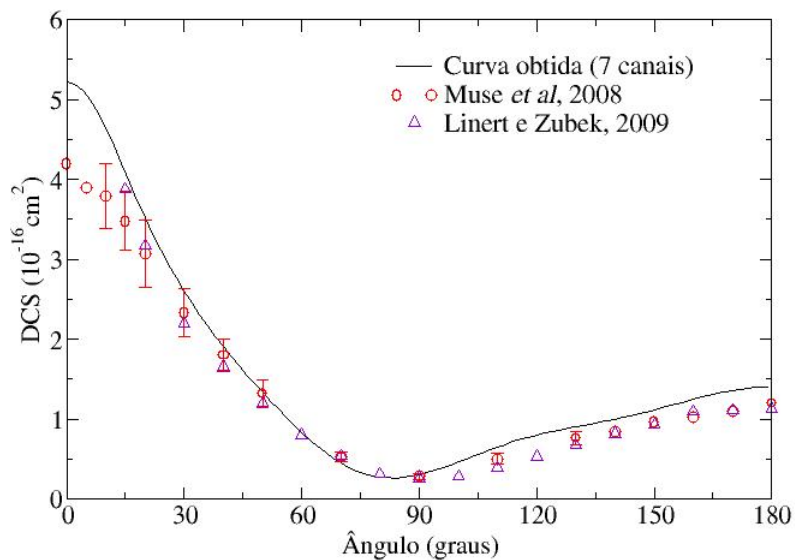


Figura 22 – Seções de choque diferencias (DCS) para $\nu = 0 \rightarrow 0$ a 15 eV.

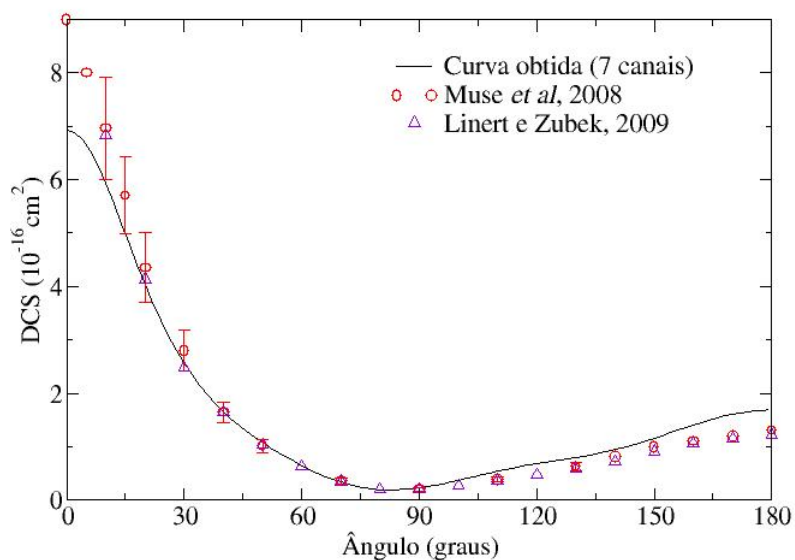


Figura 23 – Seções de choque diferencias (DCS) para $\nu = 0 \rightarrow 0$ a 20 eV.

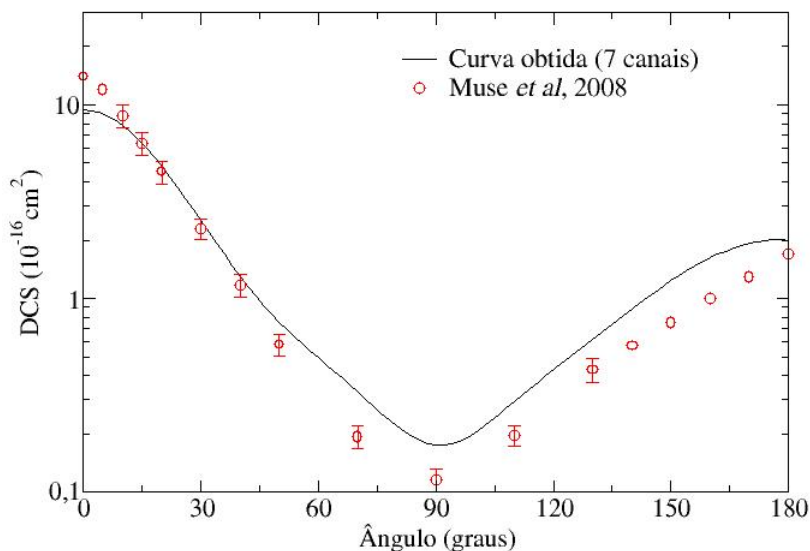


Figura 24 – Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 0$ a 30 eV.

6.3 SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS INELÁSTICAS

6.3.1 Transição $v = 0 \rightarrow 1$

Nas figuras 25 a 29, têm-se as DCS's de transição vibracional $v = 0 \rightarrow 1$ para energias incidentes de 0,8 a 20 eV, comparadas com dados experimentais.

Como se pode notar, para as energias na região de ressonância, as curvas obtidas resultaram muito acima das experimentais. Nas outras energias, como 0,8 e 15 eV, o resultado aparece mais próximo.

Quanto às discrepâncias, novamente pode-se ressaltar a questão de o potencial de correlação/polarização escolhido talvez não ser o melhor modelo para a essa molécula, fato que é muito mais visível nas DCS's de transição. Além disso, a questão da convergência dos potenciais quanto aos canais vibracionais acoplados também é relevante para justificar essa diferença principalmente nas regiões de ressonância, como aparentam as figuras 13 e 27.

Outro fator a se notar é que as DCS's inelásticas para $v = 0 \rightarrow 1$ têm valores muito baixos para regiões de energia fora da ressonância, o que con-

corda com a justificativa de que a excitação vibracional da molécula tem maior probabilidade de ocorrer quando o elétron tem maior interação com a molécula devido a sua energia incidente.

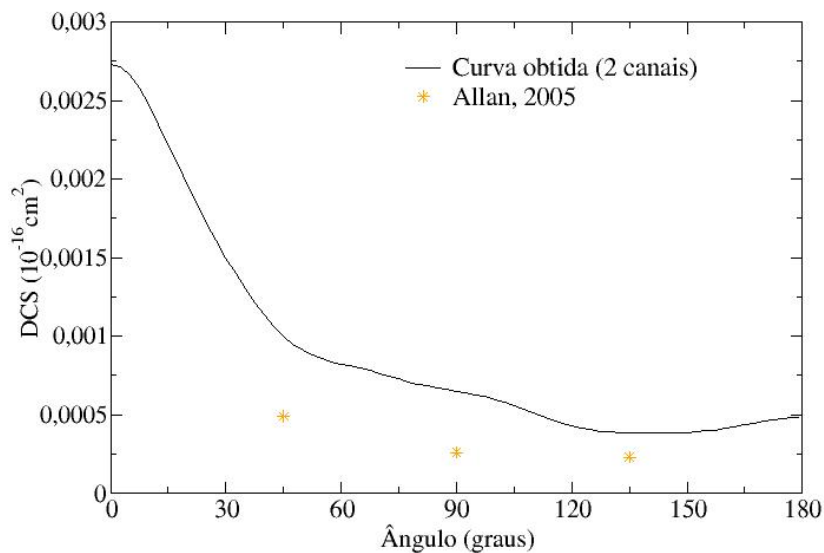


Figura 25 – Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 1$ a 0,8 eV.

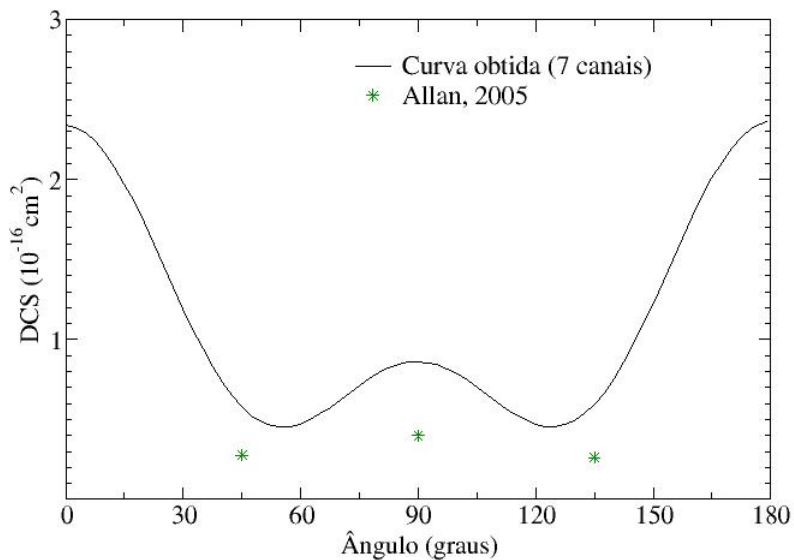


Figura 26 – Seções de choque diferencias (DCS) para $v = 0 \rightarrow 1$ a 2 eV.

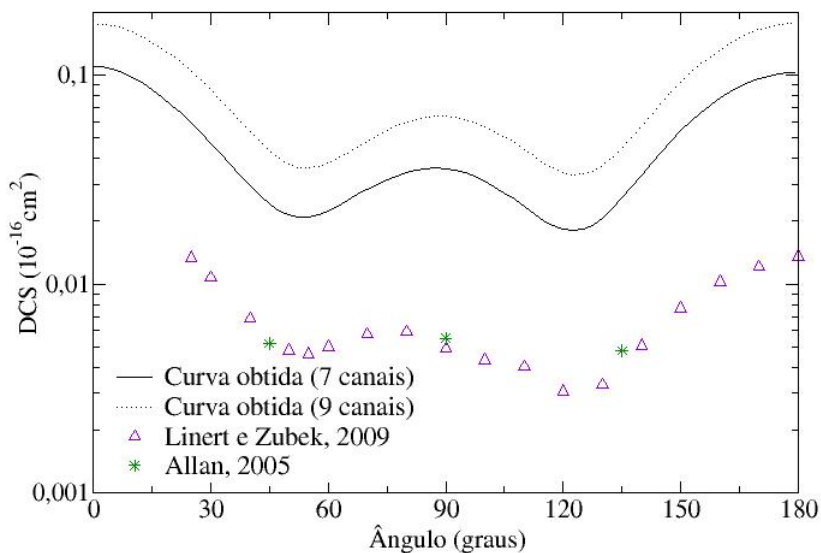


Figura 27 – Seções de choque diferencias (DCS) para $v = 0 \rightarrow 1$ a 5 eV.

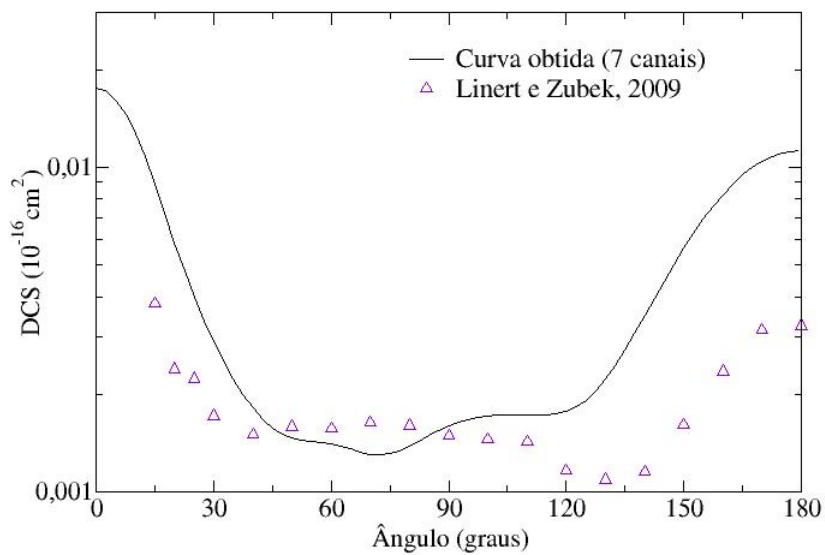


Figura 28 – Seções de choque diferencias (DCS) para $v = 0 \rightarrow 1$ a 15 eV .

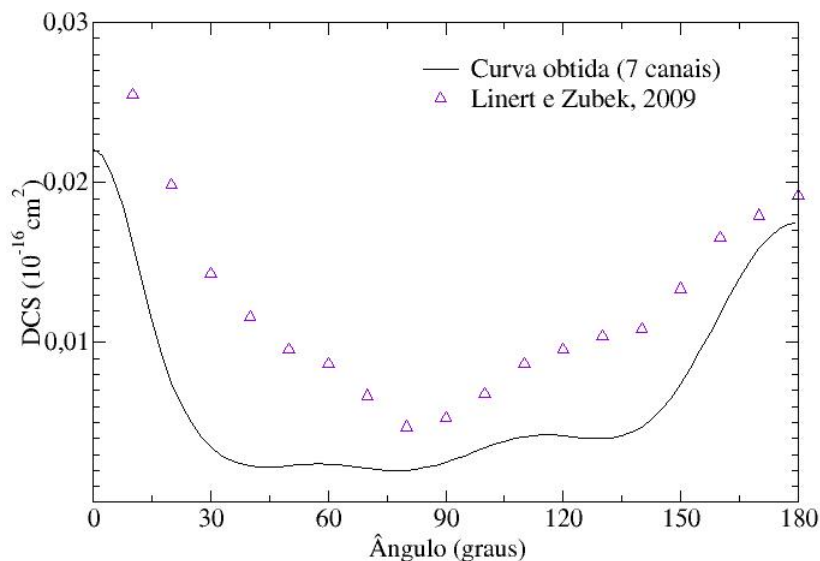


Figura 29 – Seções de choques diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 1$ a 20 eV.

6.3.2 Transição $v = 0 \rightarrow 2$

As DCS's de transição vibracional $v = 0 \rightarrow 2$ para energias incidentes de 2 a 2,45 eV, comparadas com dados experimentais estão mostradas nas figuras 30 e 31.

Para essas energias, que foram as únicas encontradas nessa transição, tem-se um resultado excelente, muito próximo do experimental. Resultados tão próximos quanto esses ainda não existem na literatura. As análises anteriores valem também para essas DCS's.

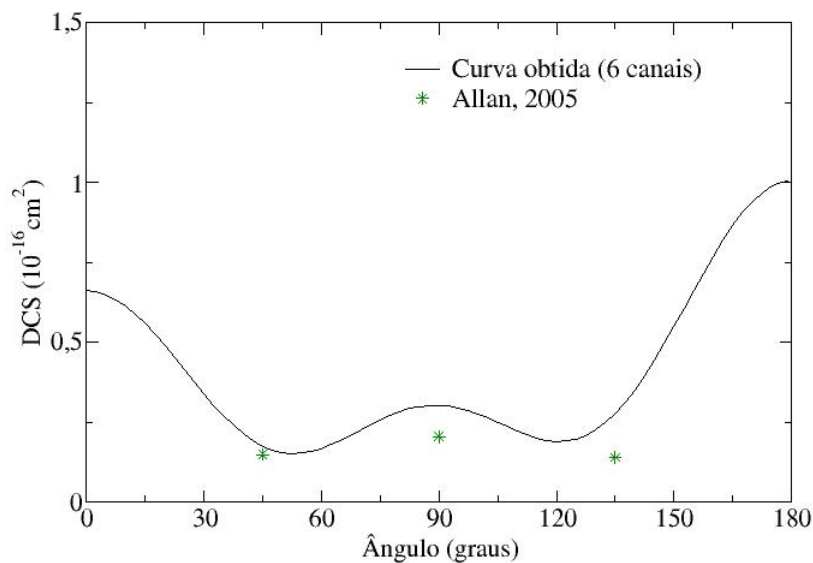


Figura 30 – Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 2$ a 2 eV.

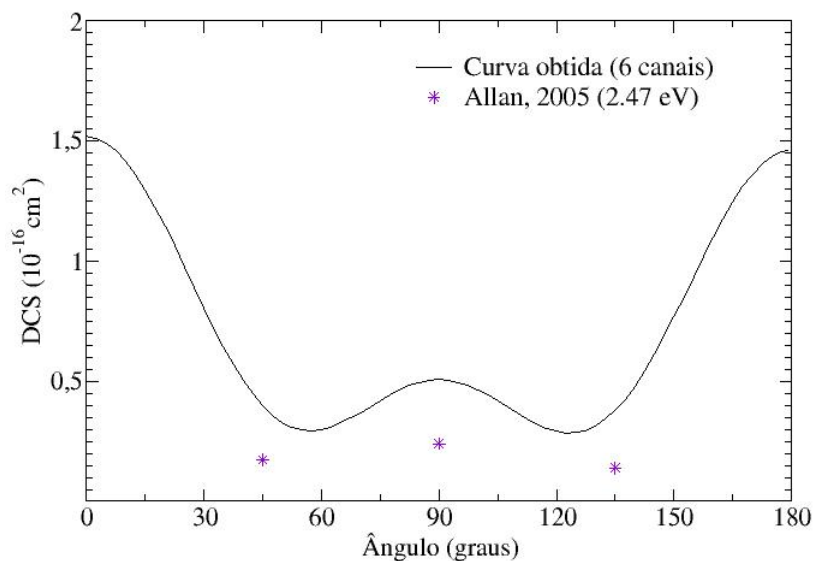


Figura 31 – Seções de choque diferenciais (DCS) para $v = 0 \rightarrow 2$ a 2,45 eV.

6.4 SEÇÃO DE CHOQUE INTEGRAL ELÁSTICA

Assim como grande parte das DCS's elásticas apresentaram valores mais intensos do que os experimentais, o gráfico 32 mostrou ICS's também acima das experimentais, que, como já justificado, devem ter sido obtidos pela escolha do potencial de correlação/polarização.

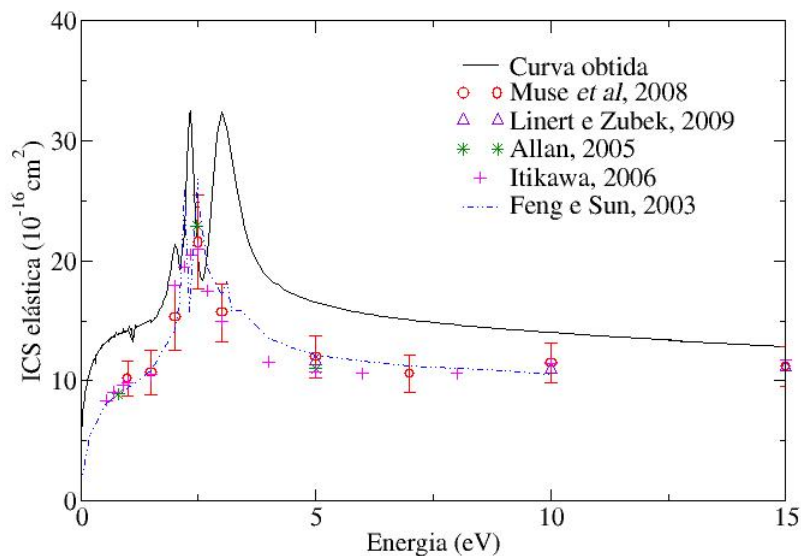


Figura 32 – Seção de choque integral (ICS) elástica.

Na região aproximadamente de 2 a 5 eV, podem-se observar os picos de ressonância, mais aproximados na figura 33. Uma interpretação física plausível para esses vários picos desdobrados no grande pico de ressonância é o potencial ter um caráter periódico devido ao grau de liberdade vibracional da molécula. Sendo assim, quanto mais exato o cálculo, mais exata será a estrutura desses picos. Além disso, quanto mais canais vibracionais acoplados forem considerados, mais haverá desdobramentos nesses picos. Lembrando que, nesse trabalho, foi possível estender o somatório apenas até nove canais vibracionais. Esse fator também pode ter sido influenciador na intensidade das ICS's, por algumas DCS's não terem convergido. Outro fator responsável foi também a escolha do potencial de correlação/polarização, que mostrou não ser tão correspondente com a realidade da molécula de nitrogênio quanto foi para a de nitrogênio.

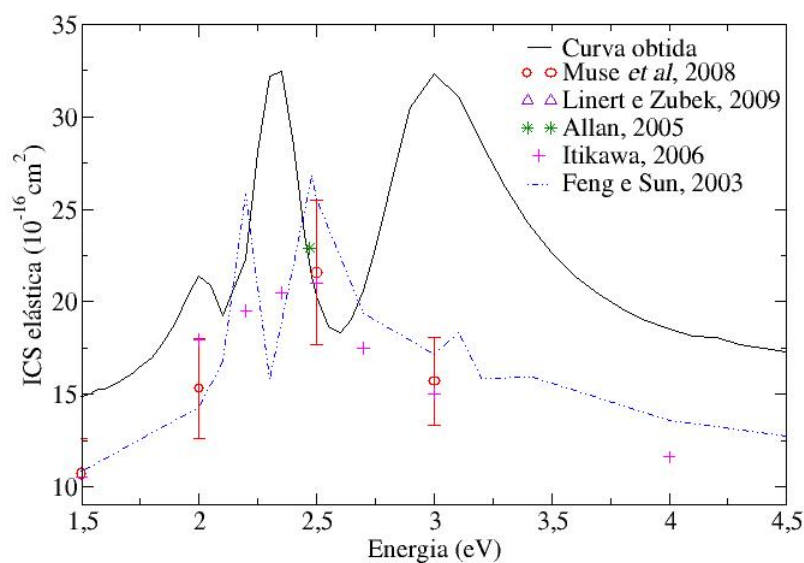


Figura 33 – Seção de choque integral (ICS) elástica na região de ressonância.

7 CONCLUSÕES

Nesse trabalho, buscou-se, através de aproximações razoáveis, levar em conta os principais aspectos físicos envolvidos no espalhamento elétron- N_2 . A molécula de nitrogênio foi escolhida devido a sua abundância na atmosfera terrestre, desempenhando um papel fundamental em fenômenos como auroras polares.

A energia de uma molécula é considerada como sendo constituída de três partes principais: eletrônica, vibracional e rotacional. Essas partes vêm dos graus de liberdade que a sua estrutura interna apresenta. No espalhamento de elétrons por moléculas, durante o processo de colisão, esses graus de liberdade podem sofrer modificações. O presente trabalho preocupou-se em considerar as mudanças no grau de liberdade vibracional da molécula, tratando de excitação vibracional por impacto de elétrons.

Pela estrutura do hamiltoniano do sistema, que constitui-se de três partes (operador energia cinética do elétron incidente, hamiltoniano molecular no estado fundamental e parte interativa do elétron com a molécula), as alterações nos estados moleculares são descritas no potencial de interação. Esses potenciais são: estático, devido às interações coulombianas; de troca, pela indistinguibilidade entre o elétron incidente e os elétrons do alvo; e correlação/polarização, devido à distorção na núvem eletrônica molecular ocasionada pela presença do elétron de espalhamento.

O método utilizado foi independente do tempo, de forma a se considerar que o feixe atua sobre o alvo por um longo tempo, com o sistema atingindo um estado estacionário, descrito pela função de onda estacionária de espalhamento. O objetivo dos cálculos realizados foi o de encontrar as autofunções do hamiltoniano molecular-eletrônico, e exibir os resultados através da quantidade característica dada pela seção de choque, podendo assim realizar comparações com os dados experimentais presentes na literatura.

Existem várias estratégias para incorporar as coordenadas nucleares como variáveis nas funções de onda, porém todas refletindo diferentes aproximações da ES de espalhamento. Isso porque o cálculo exato torna-se extremamente inviável por se estar tratando de um problema de muitos corpos, com potenciais não locais e um extenso número de equações acopladas.

A descrição do alvo molecular, ou seja, do hamiltoniano da molécula, foi dada através da aproximação de Born-Oppenheimer, que se caracteriza pelo desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares da molécula, resolvendo-se inicialmente a parte eletrônica, mantendo os núcleos fixos, e obtendo funções de onda que dependem parametricamente das coordenadas internucleares.

No cálculo da interação elétron-molécula, a aproximação utilizada foi o método de canais vibracionais acoplados no referencial do corpo, que trabalha a dinâmica vibracional da molécula, porém com a orientação da mesma mantida fixa. A partir desse método, que descreve a função de onda do sistema expandida na base das autofunções vibracionais da molécula, construiu-se os potenciais de interação nessa base.

O potencial de troca, diferentemente do potencial estático, continha dependência em R , de forma que se necessitou de uma estratégia para remover essa dependência, já que a solução para a função de espalhamento é dependente apenas das coordenadas do projétil. Assim, expandiu-se a função de onda eletrônica da molécula numa base ortogonal e completa, e projetou-se a função de onda molecular nessa base. A arbitrariedade na escolha dessa base permitiu que se escolhessem as funções de onda de uma partícula numa caixa unidimensional. Dessa forma, ao considerar um número de bases infinito, o potencial é resolvido exatamente, levando em conta a dinâmica vibracional.

Utilizou-se, para tratar o problema da distorção da nuvem eletrônica, o modelo de Padial e Norcross (1984), baseado no trabalho de O'Connell e Lane (1983) para moléculas lineares. Esse modelo propôs uma correlação entre um elétron e um gás de elétrons livres, constituído de dois termos, sendo o termo de longo alcance dado pelo potencial de polarização, e o termo do potencial de correlação, que leva em conta os efeitos de muitos corpos quando o elétron incidente está imerso na nuvem eletrônica.

O conjunto de equações acopladas dadas pela montagem da ES de espalhamento com o hamiltoniano molecular-eletrônico, como tem caráter autoconsistente, foi resolvido de forma iterativa pelo método de frações continuadas, onde se definia um potencial “enfraquecido” em cada etapa de iteração, e esse potencial ficava cada vez mais fraco até que podia ser desconsiderado.

A partir da análise dos resultados, concluiu-se que esse cálculo foi coerente com o comportamento físico do espalhamento $e-N_2$, porém com valores superestimados para as DCS's e ICS's em algumas energias. Atribuiu-se a essa discrepância o fator da associação da dinâmica da distribuição eletrônica da molécula a de um gás de elétrons livres no modelo de Padial e Norcross 1984, e também a possível não convergência dos potenciais devido à capacidade computacional que se dispunha. Presupõe-se que funcionou bem para o espalhamento $e-H_2$ pelo fato de se tratarem apenas de dois elétrons na molécula mais o elétron incidente.

Fatores que levam à convergência no cálculo numérico das seções de choque foram discutidos, e alegou-se que tanto o número de canais vibracionais acoplados, quanto o número de funções de onda de base na expansão do potencial de troca exato, considerados são de extrema importância na convergência dos resultados.

Pôde-se verificar que o caráter quântico da indistinguibilidade dos elétrons é de extrema relevância para os cálculos de colisões elétron-molécula, sendo dominante no comportamento das DCS's.

A estratégia utilizada nessa dissertação, já utilizada por Mazon, Fujiwara e Lee 2001, expandindo o potencial de troca na base de funções de onda de uma partícula numa caixa unidimensional, mostrou-se bastante conveniente para tratar qualitativamente esse tipo de problema. A facilidade de programação nesse método torna-se uma grande vantagem dessa representação. Além disso, o método traz uma gama de possibilidades de transições vibracionais, dependendo do número de canais acoplados considerados, tratando-se de um cálculo bastante completo. Não foram mostradas todas as transições obtidas, primeiramente porque não se tem dados experimentais para comparar e analisar, e, em segundo lugar, porque para as transições que puderam ser avaliadas os resultados não foram tão satisfatórios, não garantindo assim a coerência nas transições seguintes.

Pode-se dar continuidade a essa proposta fazendo cálculos com um número maior de canais vibracionais acoplados, porém com um tempo de processamento computacional maior. Além disso, pode-se também fazer o mesmo cálculo para o espalhamento pósitron- N_2 , eliminando o potencial de troca, mas incluindo o efeito de aniquilação elétron-pósitron.

Pode-se ainda melhorar o modelo do potencial de correlação-polarização, que foi analisado aqui como sendo o principal responsável pelas discrepâncias obtidas.

Uma abordagem que considere, além do grau de liberdade vibracional da molécula, o rotacional, pode também aprimorar esse cálculo, mesmo os efeitos da rotação da molécula sendo muito pequenos no estudo das seções de choque.

Outra possibilidade é tratar do problema dependente do tempo, o que permite enxergar melhor os processos físicos durante a colisão, mas que traz um preço bastante alto em termos numéricos.

REFERÊNCIAS

- ALLAN, M. Measurement of the elastic and $v = 0 \rightarrow 1$ differential electron- n_2 cross sections over a wide angular range. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 38, n. 20, p. 3655, 2005.
- ARRETCHE, F.; LIMA, M. A. Electronic excitation of h_2 by positron impact. **Physical Review A**, APS, v. 74, n. 4, p. 42713, 2006.
- BURKE, P. G.; BERRINGTON, K. A. Atomic and molecular processes: an r-matrix approach. 1993.
- CAMPBELL, L. et al. Role of electronic excited n_2 in vibrational excitation of the n_2 ground state at high latitudes. **Journal of Geophysical Research: Space Physics**, Wiley Online Library, v. 111, n. A9, 2006.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1985.
- FENG, H.; SUN, W.; MORRISON, M. A. Parameter-free nonadiabatic correlation-polarization potential for vibrational excitation in electron-molecule scattering: Application to e- n_2 collisions. **Physical Review A**, APS, v. 68, n. 6, p. 62709, 2003.
- FUJIWARA, R. **Estudo do efeito de correlação do alvo no espalhamento elástico e na excitação vibracional da molécula de hidrogênio**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos.
- GERMANO, J. S.; LIMA, M. A. Schwinger multichannel method for positron-molecule scattering. **Physical Review A**, APS, v. 47, n. 5, p. 3976, 1993.
- GIANTURCO, F. A.; HUO, W. M. **Computational Methods for Electron-Molecule Collisions**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1993.
- HORÁČEK, J.; SASAKAWA, T. Method of continued fractions with application to atomic physics. **Physical Review A**, APS, v. 28, n. 4, p. 2151, 1983.
- IGA, I. et al. Elastic and total cross sections for electron-carbon dioxide collisions in the intermediate energy range. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 32, n. 17, p. 4373, 1999.

ITIKAWA, Y. Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, NIST, v. 35, n. 1, p. 31–53, 2006.

JOACHAIN, C. J. Quantum collision theory. 1975.

KENNERLY, R. Absolute total electron scattering cross sections for n_2 between 0.5 and 50 ev. **Physical Review A**, APS, v. 21, n. 6, p. 1876, 1980.

LANE, N. The theory of electron-molecule collisions. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 52, n. 1, p. 29, 1980.

LEE, H. Universal tangle invariant and commutants of quantum algebras. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, IOP Publishing, v. 29, n. 2, p. 393, 1996.

LEE, M.-T. et al. The role played by electronic correlation of target on the vibrational excitation cross sections of h_2 by electron impact. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, Elsevier, v. 541, n. 1, p. 51–57, 2001.

LEE, M.-T.; MAZON, K. Electron scattering by vibrationally excited h_2 in the low-energy range. **Physical Review A**, APS, v. 65, n. 4, p. 042720, 2002.

LIMA, M. A. et al. Applications of the schwinger multichannel method to electron-molecule collisions. **Physical Review A**, APS, v. 41, n. 1, p. 327, 1990.

LINERT, I.; ZUBEK, M. Differential cross sections for electron elastic scattering and vibrational $v=1$ excitation in nitrogen in the energy range from 5 to 20 ev measured over an angular range of 10–180. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 42, n. 8, p. 85203, 2009.

LUCCHESI, R. R.; MCKOY, V. Study of electron scattering by co_2 at the static-exchange level. **Physical Review A**, APS, v. 25, n. 4, p. 1963, 1982.

MAZON, K.; FUJIWARA, R.; LEE, M.-T. Exact exchange effects on vibrational excitation of h_2 by electron impact. **Physical Review A**, APS, v. 64, n. 4, p. 42705, 2001.

MAZON, K. T. **Estudo teórico de excitações vibracionais em H_2 por impacto de elétrons**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos.

MICHELIN, S. et al. Cross sections for electron- c_2 collisions. **Chemical Physics**, Elsevier, v. 309, n. 2, p. 177–182, 2005.

MUSE, J. et al. Low energy elastic scattering of electrons from h_2 and n_2 . **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 41, n. 9, p. 095203, 2008.

O'CONNELL, J.; LANE, N. Nonadjustable exchange-correlation model for electron scattering from closed-shell atoms and molecules. **Physical Review A**, APS, v. 27, n. 4, p. 1893, 1983.

PADIAL, N.; NORCROSS, D. Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions. **Physical Review A**, APS, v. 29, n. 4, p. 1742, 1984.

SHIMAMURA, I.; TAKAYANAGI, K. **Electron-molecule collisions**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1984.

SUN, W. et al. Detailed theoretical and experimental analysis of low-energy electron- n_2 scattering. **Physical Review A**, APS, v. 52, n. 2, p. 1229, 1995.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. [S.l.]: Courier Corporation, 1989.

TENNYSON, J. A new algorithm for hamiltonian matrix construction in electron-molecule collision calculations. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 29, n. 9, p. 1817, 1996.

TENNYSON, J. R-matrix calculation of rydberg states of co. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 29, n. 24, p. 6185, 1996.

APÊNDICE A – Cinemática das colisões

Nesse apêndice, trabalhar-se-á a cinemática das colisões, considerando uma reação de dois corpos para o caso não relativístico, e transformando os resultados de um referencial para outro. O propósito da cinemática das colisões é estudar o fenômeno de espalhamento quântico independentemente das interações que o induzem. A vantagem desse tratamento é a de transformar os resultados de cálculos e medidas de um referencial para outro. Aqui abordar-se-á processos de colisão não relativísticos com dois corpos, usando conservações de momento e de energia juntamente com as leis de transformação de um referencial para outro. Os argumentos e a notação introduzidos nesse apêndice provêm de Joachain 1975.

Considerando uma colisão entre uma “partícula feixe” A e uma “partícula alvo” B, e recaindo às definições feitas na seção 2.1 para os referenciais de laboratório (L) e de centro de massa (CM), no referencial L, a partícula B está em repouso antes da colisão, e, no referencial de centro de massa, o centro de massa do sistema composto (A + B) está em repouso antes da colisão.

As quantidades representadas no referencial L serão denotadas com L subscrito. Assim, escolhendo o eixo z na direção do “feixe” incidente para ambos os referenciais, denota-se por $\vec{V}_L = V_L \hat{z}$ a velocidade do centro de massa no referencial L. Desde que o centro de massa mantenha-se sempre em movimento retilíneo uniforme, os referenciais L e CM estarão em um movimento translacional uniforme com velocidade \vec{V}_L relativa um ao outro.

Assumindo que a colisão seja não relativística, a transformação do referencial CM para o referencial L é dada pela relação de Galileu:

$$\begin{cases} \vec{r}_L = \vec{r} + \vec{V}_L t \\ t_L = t \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

ou, mais explicitamente:

$$\begin{cases} x_L = x \\ y_L = y \\ z_L = z + V_L t \\ t_L = t. \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

Assim, se \vec{v} é a velocidade da partícula no referencial CM, apontando na direção (θ, ϕ) , e \vec{v}_L é a velocidade da partícula no referencial L, correspondente à direção (θ_L, ϕ_L) , tem-se que

$$\vec{v}_L = \vec{v} + \vec{V}_L \quad (\text{A.3})$$

como se pode notar na figura 34. Dessa forma, pode-se escrever

$$\begin{aligned}
 v_L \cos \theta_L &= v \cos \theta + V_L \\
 v_L \sin \theta_L &= v \sin \theta \\
 \phi_L &= \phi.
 \end{aligned}
 \tag{A.4}$$

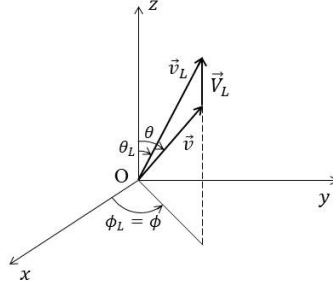


Figura 34 – Ilustração das velocidades e dos ângulos presentes no texto.

Fonte: Desenvolvido pelo autor (2017)

Eliminando v_L da duas primeiras equações de (A.4), obtêm-se

$$\tan \theta_L = \frac{\sin \theta}{\cos \theta + \tau} \tag{A.5}$$

ou

$$\cos \theta_L = \frac{\cos \theta + \tau}{\sqrt{1 + 2\tau \cos \theta + \tau^2}} \tag{A.6}$$

onde $\tau = \frac{V_L}{v}$.

Buscar-se-á agora uma relação entre as energias cinéticas iniciais no referencial L e no referencial CM. Para uma partícula não relativística de massa m , velocidade \vec{v} e momento $\vec{p} = m\vec{v}$, a energia cinética é dada por $K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$. Representando o momento das partículas A e B no referencial CM como \vec{p}_A e \vec{p}_B respectivamente, e no referencial L como $(\vec{p}_A)_L$ e $(\vec{p}_B)_L$, tem-se que a energia cinética inicial no referencial L é dada por

$$(K_i)_L = \frac{(p_A)_L^2}{2m_A} = \frac{(P)_L^2}{2m_A} \tag{A.7}$$

onde m_A é a massa da partícula A e $(\vec{P})_L$ é o momento total no referencial L.

Para calcular agora a energia cinética inicial no referencial CM, com relação a $(K_i)_L$, desde que o centro de massa esteja em repouso nesse re-

ferencial, basta subtrair de $(K_i)_L$ a energia cinética do centro de massa no referencial L, ou seja,

$$K_i = (K_i)_L - \frac{(P)_L^2}{2M} \quad (\text{A.8})$$

em que foi introduzida a massa total $M = m_A + m_B$, e usado o fato de que o centro de massa no referencial L move-se como uma partícula livre de massa M e momento $(\vec{P})_L$.

Usando as equações (A.7) e (A.8), encontra-se finalmente que

$$K_i = \frac{m_B}{m_A + m_B} (K_i)_L. \quad (\text{A.9})$$

Como o centro de massa move-se como uma partícula livre, a quantidade K_i é que caracteriza fisicamente a colisão.

Uma outra expressão útil para K_i pode ser obtida. Para isso, define-se o *momento relativo* \vec{p} de duas partículas 1 e 2 tendo massas m_1 e m_2 como

$$\vec{p} = \frac{m_2 \vec{p}_1 - m_1 \vec{p}_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{A.10})$$

que é invariante pela transformação de Galileu dada na equação (A.1).

O momento inicial relativa das duas partículas A e B podem ser escritos como

$$\vec{p}_i = \vec{p}_A = -\vec{p}_B \quad (\text{A.11})$$

ou, da equação (A.10),

$$\vec{p}_i = \frac{m_B}{m_A + m_B} (\vec{p}_A)_L. \quad (\text{A.12})$$

Assim, a energia cinética no referencial CM pode ser reescrita como

$$K_i = \frac{p_A^2}{2m_A} + \frac{p_B^2}{2m_B} = \frac{p_i^2}{2\mu_i} \quad (\text{A.13})$$

em que

$$\mu_i = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{A.14})$$

é a massa reduzida das partículas A e B que constituem o canal inicial. Usando as equações (A.12) e (A.7) na equação (A.13), chega-se novamente na relação (A.9) entre K_i e $(K_i)_L$.

Após encontrada a relação entre as energias cinéticas do canal inicial no referencial L e no referencial CM, pode-se repetir a mesma análise para

os vários canais correspondentes. Considerando, como exemplo, uma colisão de rearrançamento binário¹ (ou uma reação de dois corpos) $A + B \rightarrow C + D$, pode-se observar na figura 35 uma representação do processo no referencial L e, na figura 36, no referencial CM.

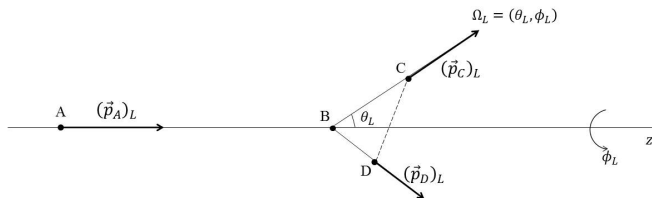


Figura 35 – Colisão de rearrançamento binário ou reação de dois corpos $A + B \rightarrow C + D$ no referencial L.

Fonte: Desenvolvido pelo autor (2016)

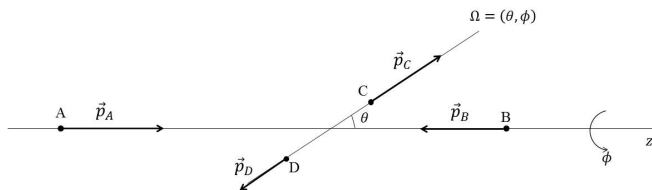


Figura 36 – Colisão de rearrançamento binário ou reação de dois corpos $A + B \rightarrow C + D$ no referencial CM.

Fonte: Desenvolvido pelo autor (2016)

A energia cinética do canal final no referencial CM, considerando que $M = m_A + m_B = m_C + m_D$, já que se está considerando uma colisão não relativística, pode ser escrita como

$$K_f = (K_f)_L - \frac{(P)_L^2}{2M}. \quad (\text{A.15})$$

Ainda no referencial CM,

¹No processo de colisão $A + B \rightarrow C + D$, se as partículas são todas elementares, chama-se o processo de uma *reação de dois corpos*. No caso em que as partículas A e (ou) B são compostas, então a reação ocorre por troca de um ou mais elementos constituintes, e chama-se de rearrançamento binário.

$$\vec{P} = \vec{p}_A + \vec{p}_B = \vec{p}_C + \vec{p}_D = 0. \quad (\text{A.16})$$

Mas,

$$(K_f)_L = \frac{(p_C)_L^2}{2m_C} + \frac{(p_D)_L^2}{2m_D} \quad (\text{A.17})$$

é a energia cinética do canal final no referencial L. Enquanto que

$$(\vec{P})_L = (\vec{p}_A)_L = (\vec{p}_C)_L + (\vec{p}_D)_L \quad (\text{A.18})$$

é o momento total no referencial L.

Da equação (A.10), deduz-se que o momento final relativo é dado por

$$\vec{p}_f = \vec{p}_C = -\vec{p}_D \quad (\text{A.19})$$

ou

$$\vec{p}_f = \frac{m_D(\vec{p}_C)_L - m_C(\vec{p}_D)_L}{m_C + m_D}. \quad (\text{A.20})$$

Assim, para uma reação de dois corpos do tipo $A + B \rightarrow C + D$, tem-se que a energia cinética final no referencial CM é dada por

$$K_f = \frac{p_C^2}{2m_C} + \frac{p_D^2}{2m_D} = \frac{p_f^2}{2\mu_f} \quad (\text{A.21})$$

onde

$$\mu_f = \frac{m_C m_D}{m_C + m_D} \quad (\text{A.22})$$

é a massa reduzida das partículas C e D pertencentes ao canal final.

A análise feita acima é sempre mais simples para colisões elásticas ou inelásticas. No caso de reações do tipo $A + B \rightarrow C_1 + C_2 + \dots + C_n$, com mais de duas partículas no estado final, a análise é mais complicada. Nesse caso, a energia cinética final no referencial CM continua sendo dada pela equação (A.15), com

$$(K_f)_L = \frac{(p_1)_L^2}{2m_1} + \frac{(p_2)_L^2}{2m_2} + \dots + \frac{(p_n)_L^2}{2m_n} \quad (\text{A.23})$$

onde $(\vec{p}_1)_L, (\vec{p}_2)_L, \dots, (\vec{p}_n)_L$ são os momentos no referencial L das n partículas de saída e m_1, m_2, \dots, m_n são suas massas. Além disso, tem-se que

$$(K_f)_L = \frac{(p_1)_L^2}{2m_1} + \frac{(p_2)_L^2}{2m_2} + \dots + \frac{(p_n)_L^2}{2m_n} \quad (\text{A.24})$$

enquanto que no referencial CM, tem-se

$$\vec{P} = \vec{p}_A + \vec{p}_B = \vec{p}_1 + \dots + \vec{p}_n = 0. \quad (\text{A.25})$$

Até agora, foi aplicada a lei de conservação do momento. Fazendo-se então uso da lei de conservação de energia, considerando uma reação geral $A + B \rightarrow C_1 + C_2 + \dots + C_n$ com $n \geq 2$, e denotando por $w_A, w_B, w_1, w_2, \dots, w_n$ as energias internas² das partículas A, B, C_1, C_2, \dots, C_n , tem-se, no referencial CM, que

$$K_i + w_A + w_B = K_f + w_1 + w_2 + \dots + w_n. \quad (\text{A.26})$$

Pode-se reescrever a relação anterior como

$$K_f = K_i + Q_{if} \quad (\text{A.27})$$

onde

$$Q_{if} = w_A + w_B - (w_1 + w_2 + \dots + w_n) \quad (\text{A.28})$$

é a mudança na energia interna devido à reação. Portanto, para ocorrer a reação, a condição de que $K_f \geq 0$ é necessária. Se $Q_{if} \geq 0$, a reação é sempre possível por considerações de energia. Tal reação é denominada *exotérmica*, em que parte da energia interna é convertida em energia cinética durante a colisão. Já se $Q_{if} < 0$, a reação é *endotérmica*.

Considerando novamente a reação com duas partículas C e D no estado final, como as figuras 35 e 36, pode-se buscar relações entre as seções de choque para cada sistema referencial. Da definição de seção de choque dada na seção 2.1, sabe-se que o mesmo número de partículas C são emitidas no ângulo sólido $d\Omega$ sobre a direção (θ, ϕ) e no ângulo sólido $d\Omega_L$ sobre (θ_L, ϕ_L) . Assim,

$$\frac{d\sigma_C}{d\Omega_L}(\theta_L, \phi_L) d\Omega_L = \frac{d\sigma_C}{d\Omega}(\theta, \phi) d\Omega \quad (\text{A.29})$$

ou

$$\frac{d\sigma_C}{d\Omega_L}(\theta_L, \phi_L) \sin \theta_L d\theta_L d\phi_L = \frac{d\sigma_C}{d\Omega}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi. \quad (\text{A.30})$$

²Por exemplo, se a partícula A é um átomo de hidrogênio no seu estado estacionário, a energia interna correspondente será $w_A \simeq 13,6 \text{ eV}$.

Da última das equações (A.4), nota-se que $d\phi_L = d\phi$. E, na equação (A.6), pode-se escrever, mais explicitamente, $\tau_C = \frac{V_L}{v_C}$. Em busca de uma expressão mais usual para τ_C , escreve-se

$$(\vec{P})_L = M(\vec{V})_L = m_A(\vec{v}_A)_L. \quad (\text{A.31})$$

Assim,

$$V_L = \frac{m_A}{m_A + m_B}(v_A)_L = \frac{(p_A)_L}{m_A + m_B} \quad (\text{A.32})$$

ou, usando as equações (A.7) e (A.8),

$$V_L = \left[\frac{2m_A K_i}{m_B(m_A + m_B)} \right]^{1/2}. \quad (\text{A.33})$$

Mas, pode-se notar que $V_L = v_B = \frac{p_i}{m_B}$. Além disso, pode-se usar as equações (A.13) e (A.14) para expressar p_i em termos de K_i , m_A e m_B . E, da equação (A.21) e do fato de que $p_f = p_C = m_C v_C$, tem-se que

$$v_C = \frac{p_f}{m_C} = \left[\frac{2m_D K_f}{m_C(m_C + m_D)} \right]^{1/2}. \quad (\text{A.34})$$

Agora, da relação $\tau_C = \frac{V_L}{v_C}$ e das equações (A.27), (A.33) e (A.34), encontra-se que

$$\tau_C = \left[\frac{m_A m_C}{m_B m_D} \frac{K_i}{K_i + Q_{if}} \right]^{1/2} \quad (\text{A.35})$$

onde foi usado o fato de que a colisão é não-relativística e $\frac{m_A + m_B}{m_C + m_D}$ é igual a um.

Calculando agora, da mesma forma, para a partícula D, tem-se

$$\tau_D = \frac{V_L}{v_D} = \left[\frac{m_A m_D}{m_B m_C} \frac{K_i}{K_i + Q_{if}} \right]^{1/2}. \quad (\text{A.36})$$

É importante notar que apenas as colisões com duas partículas no estado final têm as quantidades $\tau_C = \frac{V_L}{v_C}$ e $\tau_D = \frac{V_L}{v_D}$ fixas³ a uma dada energia inicial. Para essas colisões, a partir da equação (A.30), diferenciando a equação (A.6), obtém-se

³As quantidades correspondentes no referencial L, $(\tau_C)_L = \frac{V_L}{(v_C)_L}$ e $(\tau_D)_L = \frac{V_L}{(v_D)_L}$, não são fixas para uma dada energia inicial já que $(v_C)_L$ e $(v_D)_L$ dependem do ângulo θ_L .

$$\frac{d\sigma_C}{d\Omega_L}(\theta_L, \phi_L) = \frac{(1 + \tau_C^2 + 2\tau_C \cos \theta)^{3/2}}{|1 + \tau_C \cos \theta|} \frac{d\sigma_C}{d\Omega}(\theta, \phi). \quad (\text{A.37})$$

Desde que no referencial CM as duas partículas C e D movam-se em direções opostas, como mostra a figura 36, a seção de choque diferencial da partícula D na direção (θ, ϕ) é simplesmente

$$\frac{d\sigma_D}{d\Omega_L}(\theta_L, \phi_L) = \frac{d\sigma_C}{d\Omega}(\pi - \theta, \phi + \pi) \quad (\text{A.38})$$

enquanto que a seção de choque diferencial correspondente para emissão da partícula D no referencial L é dada por

$$\frac{d\sigma_D}{d\Omega_L}(\theta_L, \phi_L) = \frac{(1 + \tau_D^2 + 2\tau_D \cos \theta)^{3/2}}{|1 + \tau_D \cos \theta|} \frac{d\sigma_D}{d\Omega}(\theta, \phi). \quad (\text{A.39})$$

Lembrando que a seção de choque total para emissão das partículas C (ou D) é a mesma para ambos os referenciais L e CM, e que essas expressões foram obtidas para o caso de uma reação com duas partículas no estado final.